

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

**LĪDZSTRĀVAS MAGNETRONU UZPUTINĀŠANAS PROCESU
IZSTRĀDE ZnO:Al CAURSPĪDĪGU ELEKTROVADOŠU SLĀŅU AR
NOTEIKTĀM ĪPAŠĪBĀM IEGŪŠANAI**

MAGISTRA DARBS

Autors: Pāvels Nazarovs
Stud. apl. Nr pn05001
Darba vadītajs: Juris Purāns

RĪGA 2010

Anotācija

Viena no cilvēces šī gadsimta aktuālākām problēmām ir energoresursu patēriņa problēma. Causpīdīgie vadošie oksīdi (TCO) ir materiāls, kas nepieciešams saules bateriju, kā arī tādu ierīču kā plazmas un šķidro kristālu displeji ražošanai. Tādēļ ir svarīgi radīt kvalitatīvu, bet tajā pašā laikā lētu TCO materiālu. Iespējama alternatīva patlaban populāram, bet dārgam TCO uz ar alvu leģēta indija oksīda pamata (ITO) ir ZnO:Al (ZAO) plānas kārtiņas.

Šā darba galvenais mērķis ir ZAO plāno kārtiņu ar pietiekamām optiskām un elektriskām īpašībām uzputināšanas tehnoloģijas izstrādāšana, izmantojot līdzstrāvas magnetronu uzputināšanas metodi, ar turpmāko iespēju pārnest šo tehnoloģiju izmantošanai masu ražošanā.

Darba gaitā tika izpētītas plāno kārtiņu optiskas, elektriskas, struktūras īpašības, kā arī ZAO plāno kārtiņu virsmas kvalitāte.

Abstract

One of the most actual problems in 21. century is energy consumption problem. Transparent conducting oxides (TCO) are used in solar cell as well as LCD and plasma display production. Therefore, it's very important to produce a high quality TCO with small costs. Aluminium-doped ZnO (ZAO) thin films are emerging as an alternative candidate to expensive and more commonly used ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).

The purpose of most actual nowadays this work was to find the optimal conditions for preparation ZAO thin films with specified electrical and optical properties using reactive DC-magnetron sputtering method.

Study of the structural, optical and electrical properties of the ZAO films, as well as thin films surface quality will be presented.

Pateicība

Izsaku lielu pateicību par piedāvātām iespējām un finansiālo atbalstu SIA "Sidrabe" un LU Fondam. Pateicos arī SIA "Sidrabe" darbiniekiem par sadarbību un palīdzību projekta īstenošanā un savam zinātniskajam vadītājam Jurim Purānam, kā arī Robertam Kalendarjovam, Andrejam Kursītim, Mihailam Čubarovam, Anatolijam Mišņovam, Līgai Tiļugai, Jānim Timošenko un Renatai Kalivodai par sniegto atbalstu un palīdzību.

1. Ievads.....	6
1.1. Aktualitāte	6
1.2. Problēmu apskats un uzdevumu formulēšana.....	10
1.3. Pētījuma struktūra	12
2. Caurspīdīgie vadošie oksīdi	14
2.1. TCO fizikas pamatprincipi.....	14
2.2. Alternatīvi TCO.....	16
2.3. Ar alumīniju leģētais cinka oksīds.....	18
2.3.1. Tīra ZnO raksturojums.....	18
2.3.2. N-tipa leģēta ZnO raksturojums.....	21
2.3.3. P-tipa leģēta ZnO raksturojums	22
2.3.4. Apkopojums	22
3. Uzputināšanas metode.....	24
4. Tehnoloģijas izstrādāšana	28
4.1. Plāno kārtiņu profils	29
4.2. Optiskie spektri	33
4.3. Elektriskās īpašības	36
4.4. ZnO:Al plāno kārtiņu struktūra.....	36
5. Kopsavilkums	39
5.1. Rezultāti.....	39
5.2 Nākotnē veicamo darbu plāns	40
6. Literatūras saraksts.....	41

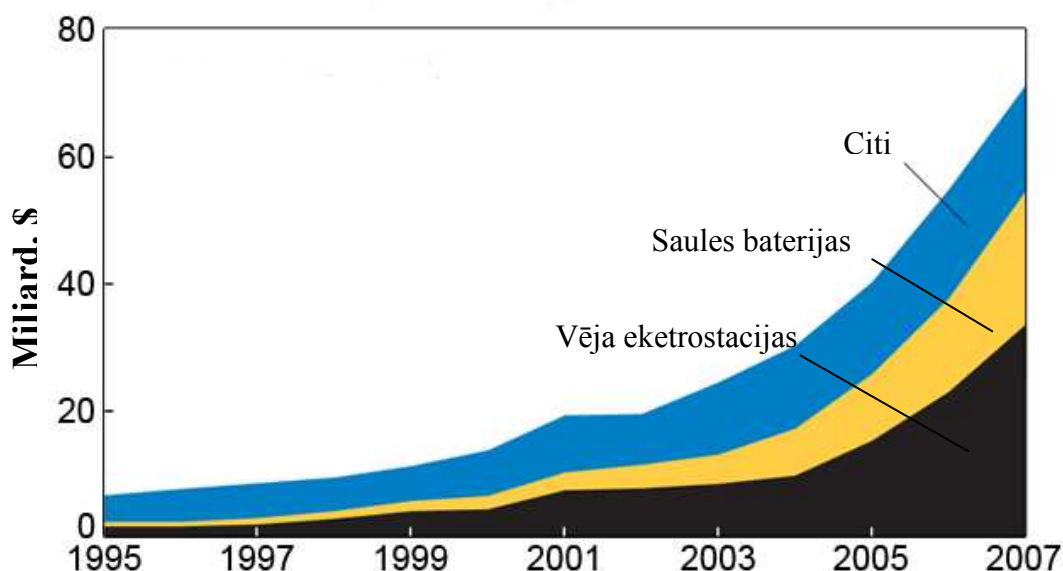
1. Ievads

1.1. Aktualitāte

The life contest is primarily a competition for available energy.

– Ludwig Boltzman (1886)

20. un 21. gadsimtu mijā visā pasaulē aizvien biežāk tiek apspriesta enerģētiskās krīzes tēma. Saskaņā ar Enerģijas Informācijas Administrācijas (Energy Information Administration) 2006. g. datiem, izsmeļamie resursi – nafta, gāze, ogle – ir 85% no visiem resursiem, ko paterē cilvēce[1]. Pasaules krājumu reālo stāvokli ir grūti noteikt precīzi, kaut gan, saskaņā ar dažādiem prognoziem, ieskaitot ASV valdības 2004.g. prognozes, naftas ieguves maksimums vairākās valstīs vai jau ir pagājis, vai notiks tuvākajās 5-10 gadu laikā[2,3,4]. Tas nozīmē, ka tuvākajās dažu gadu desmitos iegutas naftas daudzums tikai samazināsies, tajā pat laikā, cilvēces vajadzība pēc enerģijas tikai pieaugs.



1.1. att: Pasaules investīciju augšana atjaunojamajā enerģijā [5]

Lai izvairītos no enerģijas deficīta nākotnē, jau tagad vairākās valstīs tiek attīstīti alternatīvi enerģijas avoti – saules baterijas, hidroelektrostacijas, vēja elektrostacijas utml., par ko var spriest pēc pasaules investīciju līmeņa (att. 1.1.). Kopā ar alternatīvo enerģijas ieguves iespēju meklējumiem, notiek arī mēģinājumi samazināt resursu pateriņu visas cilvēka darbības un dzīves jomās ar enerģijas saglābšanas tehnoloģiju palīdzību. Pateicoties tam, aizvien lielāko popularitāti iegūst īpašā vielu klase – caurspīdīgie vadoši oksīdi (turpmāk tekstā – TCO). TCO tiek izmantoti kā saules bateriju ražošanā, tā arī vairākās citās enerģijas saglābšanas iekārtās — šķidro kristālu un plazmas televizoriem, organiskās

gaismas diodēm (OLED). Vēl viena svarīga TCO izmantošanas joma ir logu ar enerģoefektīvo pārklājumu ražošana, kurus piedāvā izmantot reģionos ar aukstu klimatu. Neredzāmas apsargsistēmas, stiklu apsildīšana, elektromagnētiskā ekrānēšana – arī to tehnoloģiju izmanto TCO, kaut gan šīs jomas pagaidam nav tik populārās.

Kaut gan, neskatoties uz ļoti plašu izmantošanas loku, vissvarīgākā joma, kur izmanto TCO, ir saules bateriju ražošana.

1839. gadā Edmonds Bekkerels atklāja fotoefektu. Viņš aprakstīja to kā „elektriska sprieguma rašanos starp diviem elektrodēm, kas ir pievienoti pie cietas vai šķidrās sistēmas, ko apgaismo saules gaisma”[6]. Bet līdz 20. gs. piecdesmitajiem gadiem fotoefekts interesēja tikai zinātniekus, kuriem tas bija vienīgi interesants fenomens ar dažiem pielietojuma veidiem. 50. gados, aukstā karā vidū, tika nolemts izstrādāt fotoelektriskās saules baterijas Zemes mākslīgo pavadoņu darbināšanai. Kopš tā laika saules baterijas kļuvas par standarta tehnoloģiju elektriskās enerģijas ieguvei kosmosā. Enerģētiskā krīze 1970. gados atgriezsa saules baterijas arī "uz Zemes". Saules enerģija ir plaši pieejama, vidi nepiesārņojoša un atjaunojama enerģija. Tā kā saules baterijas, pateicoties fotoelektriskam efektam, pārvērš gaismu uzreiz elektriskā enerģijā, tās tiek uzskatītas par daudzsoļu un vienu no labākajiem enerģijas iegūšanas veidiem bez CO₂ emisijas.

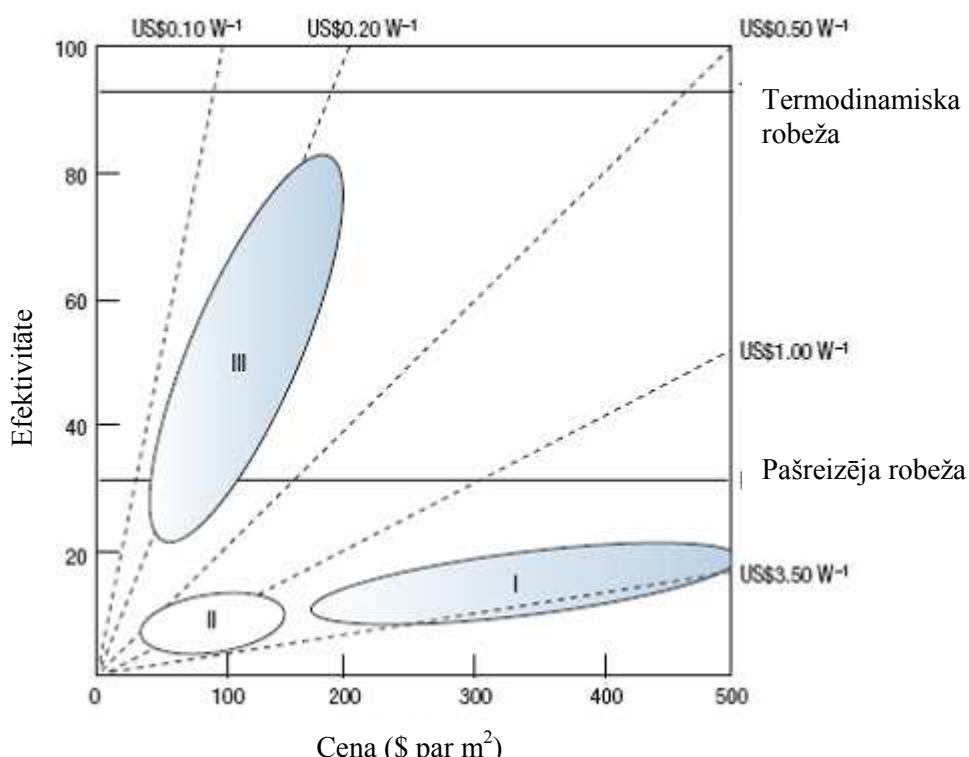
Pēdējo divdesmit gadu laikā bija novērojams nozīmīgs un pastāvīgs progress fotoelementu attīstības jomā, ko nodrošināja to priekšrocības, salīdzinot ar citiem elektrības ieguves veidiem, un pieaugošais pasaules pieprasījums pēc enerģijas. Sākot ar 1996. gadu, fotoelektriskā nozare ikgadēji pieaug par 30 – 40 % [7]. Pēdējo 10 gadu laikā saules bateriju tirgus ir palielinājies 10 reizes, - no 5 mlrd. USD 2000.g. līdz 80 mlrd. USD 2009.g. Portatīvās saules baterijas kļūst aizvien populārākās privātsektorā kā enerģijas neatkarīgais avots. Piemēram, vislielākais ikgadējais pieaugums 2005. gadā novērojams Japānā (45%) un Eiropā (43%), pateicoties tam, ka valdības programmas palīdz iedzīvotājiem iepirkt saules baterijas, kas paredzētas privātajam sektoram [8].

Tomēr, plašāko izmantošanu kavē augstas „saules” enerģijas pašizmaksas saules bateriju zemas efektivitātes dēļ. Tāpēc galvenās prioritātes ir saules bateriju efektivitātes palielināšana un pašizmaksu samazināšana. Kā var redzēt no 2. zīmējuma, tas var radīt izstrādātas enerģijas izmaksu samazināšanu, un tāpēc – saules baterijas popularitātes pieaugumu.

Daudzie fotoelektrisko šūnu viedi ir izstrādāti, izmantojot ļoti dažādus pusvadītāju materiālus, piemēram, monokristālisko, polikristālisko un amorfo silīciju, CIS-elementus (copper-indium diselenide), polikristālisko kadmija telurīdu (CdTe). Fotoelektriskās šūnas

tiek nosacīti iedalītas trīs paaudzēs atkarībā no pielietojamiem materiāliem un tehnoloģijām. Tās ir salīdzinātas zemāk (att. 1.2.):

- pirmā šūnu paaudze – šūnas, kurās tiek izmantotas silīcija plāksnes – I
- otrā šūnu paaudze – šūnas, kurās tiek izmantotas plānās plēves – II
- trešā šūnu paaudze – šūnas, kurās tiek izmantotas plānās plēves ar uzlabotām īpašībām – III



1.2 att.: Triju fotoelektrisko šūnu paaudžu raksturojums (efektivitāte un cena)

Mūsdienu tirgū dominē galvenokārt pirmās paaudzes fotoelementi, kuros tiek izmantotas monokristāliskas un polikristāliskas silīcija plātes. Noteicošo vietu šajā tirgū tās ieņem, pateicoties salīdzinoši augstai efektivitātei (12-20%). Taču šie fotoelementi (sevišķi tie, kuros izmanto monokristālus) prasa augsti tehnoloģisku un dārgu ražošanu, kas stipri palielina produkta izmaksas. Ap 25% efektivitātes sasniedza saules baterijas uz GaAs un CIGS pamatā pateicoties dažiem tehnoloģiskajiem jaunievedumiem. Tomēr, lai padarītu saules baterijas pieejamas un izdevīgas privārsektoram, ir nepieciešams sasniegt vairāk nekā 30% efektivitāti.

Tādēļ šobrīd pamatmērķis ir fotoelektrisko šūnu ar zemāku pašizmaksu, bet augstāku efektivitāti, izstrādāšana. Pasaules mērogos ir iesākusies daudzu šādiem fotoelementiem

piemēroto materiālu un ražošanas veidu izpēti. Visu aplūkojamo materiālu vidū, bez šaubām, jāizceļ caurspīdīgie vadošie oksīdi (TCO), kas ir spēcīgi kandidāti uz masveidīgu izmantošanu t.s. lēto fotoelementu ražošanā.

Izmantojamu TCO kvalitāte spēlē svarīgo lomu saules bateriju un citu minēto iekārtu efektivitātē. Tieši tāpēc TCO izpētīšana un kvalitātes uzlabošana ir interesanta netikai no zinātnes, bet arī no komercuņēmumu skata punkta. Šobrīd ir svarīgi izpētīt šo materiālu tipu un atrast TCO ar fotoelementiem optimāliem parametriem. Pielietošanai augstāk minētajās jomās, TCO pretestībai ir jābūt zemāk par $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ un caurlaidība redzamajā diapazonā augstāk par 85% [9].

Pašreiz visvairāk ir izplatīti TCO uz ar alvu leģēta indija oksīda pamata — ITO. Tomēr, neskatoties uz savām labām īpašībām, pastāv problēmu virkne, kuru dēļ zinātnieki un uzņēmēji ir spiesti meklēt alternatīvas. Pirmais un svarīgākais iemesls ir mazi indiju krājumi uz Zemes. Lielākā iegūta indija daļa tiek izmantota ITO ražošanā, tas arī ir populārs pusvadītāju un elektronisko komponentu ražošanā. Dotajā brīdī ITO ražošanā tiek izmantoti $\frac{3}{4}$ no iegūta indija, bet pēc dažām prognozēm, jau pēc dažiem gadiem pusvadītāju uz indija pamata ražotāji konkurēs ar ITO ražotājiem par nozīmīgo In krājumu daļu. [9]. Šāda popularitāte un ierobēžoti krājumi ir straujas cenu uz indiju pieauguma iemesls – 2006.g. In kilogramms (99.99%) maksāja 1000 USD / kg, kas ir 10 reizes vairāk, nekā 2002. g. [10].

Otrā nopietna problēma, saistīta ar ITO ir vāja ķīmiskā stabilitāte ūdeņrada klātbūtnē. Saules bateriju ražošanas procesā uz Si pamatā ir viens posms, kurā notiek kodināšana H atmosfērā.

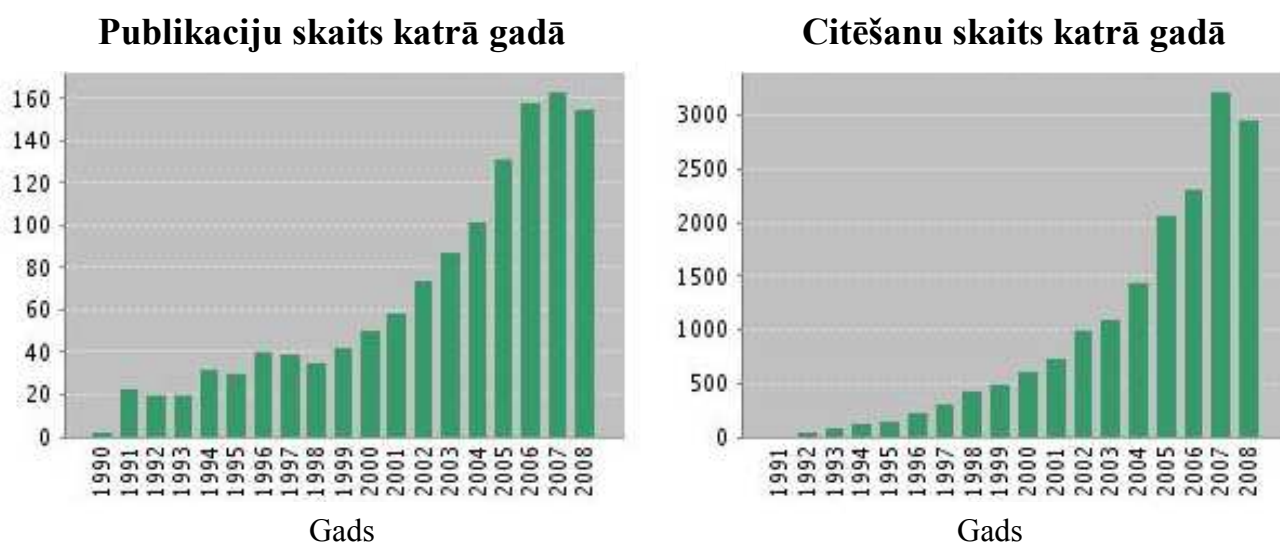
Šīs nepilnības un In krājumi, kas mazinās, liek saules bateriju ražotājus meklēt jaunus, efektīvus, bet arī lētākos TCO (detalizēta šīs lomas iespējamo kandidātu analīze tiks aprakstīta zemāk). Tādēļ daudz zinātnisku laboratoriju ir aizņemti ar alternatīvu TCO meklējumu, kā arī ar saules bateriju ražotājiem piemērotu TCO sintezēšanas tehnoloģiju izstrādāšanu.

Tāpat jāatzīmē šī darba aktualitāte vietējās zinātnes un ražošanas attīstības kontekstā. Latvijas augsto tehnoloģiju uzņēmumu izaugsme ir svarīga kā Latvijas zinātnei, tā arī tās ekonomikai. Latvijas uzņēmums SIA “Sidrabe” jau ir guvis vērā ņemamus panākumus vakuumiekārtu un plāno kārtiņu uzputināšanas iekārtu ražošanas nozarē. Tomēr šo augsto pozīciju saglabāšanai nepieciešams apzināt jaunākos zinātniskos sasniegumus, nepārtraukti uzlabot un paplašināt ražošanu, kā arī piesaistīt jaunu personālu. Tieši tādēļ šis darbs tika izstrādāts ar SIA “Sidrabe” nodrošinātu tehnisku un finansiālu atbalstu izvirzīto uzdevumu izpildei, kā arī SIA “Sidrabe” vadība un personāls tika iepazīstināti ar darba laikā iegūtiem rezultātiem.

1.2. Problēmu apskats un uzdevumu formulēšana

Neskatoties uz to, ka pirmais TCO bija radīts 1907. gadā uz CdO plānās plēves pamata, tomēr, tāpat kā tas bija arī saules bateriju gadījumā, īpaši pētījumi, izstrādes un mēģinājumi atrast tam praktisku pielietojumu netika veikti līdz 20. gadsimta vidum. Tikai pateicoties pētījumiem gaismas un elektrības mijiedarbības jomā 20. gadsimta 60. gados ir atkal uzsākusies zinātniskā interese par TCO [6], līdz ar ko parādījās arī tehniskie uzlabojumi TCO sfērā; ir palielinājies izmantoto oksīdu un piemaisījumu spektrs.

Izejvielu daudzveidība deva zinātniekiem iespēju veidot un pētīt TCO, kuram būtu noteikta struktūra un īpašības. Tomēr, kā var redzēt attēlā, īstais TCO pētījumu maksimums notika 20. un 21. gadsimtu mīļā, kad šiem materiāliem tika atrasts arī komerciālais pielietojums [11,12,13]. Pār zinātniskas sabiedrības intereses augšanu par TCO var spriest pēc publicējumu daudzumu, kas ir veltīti šai sfērai (att 1.3.).



1.3. att. TCO veltītu publikaciju diagramma [14]

TCO ražošanas apjomu palielināšanu noteica straujš šķidro kristālu un plazmas ekrānu, skārienekrānu, kā arī saules bateriju popularitātes augums. Sakarā ar augošo pieprasījumu uz TCO, ražotāji un zinātniskas laboratorijas ir saskaršies ar virkni problēmu.

Pirmā jau tika minēta agrāk – tā ir ITO alternatīvu meklēšana. Kāmēr indijs netika pieprasīts lielos apjomos un neskatoties uz nelieliem krājumiem, bija salīdzinoši lēts, lielāko pētījumu daļas pamatā bija ar alvu legētais indija oksīds. Pirmais teorētiskais TCO enerģiju zonu struktūras modelis tika balstīts uz ITO elektronu spektroskopijas rezultātiem [15]. TCO elektrisko un optisko īpašību detalizēti pētījumi 90. gg. sākumā par piemēru ņēma ITO un indija oksīdu [16,17,18]. Izstādājot un pilnveidojot TCO uzputināšanas tehnoloģijas arī tika izmantots alvas oksīds ar indija piemaisījumu [19]. Šādu popularitāti ITO ir ieguvis

pateicoties savām spilgti izteiktām TCO īpašībām, kā arī iegūšanas vieglumam laboratorijas apstākļos.

Līdzīga situācija ir izveidojusies arī TCO ražošanā. Saskaņā ar atjaunojamās enerģijas Nacionālās Amerikas laboratorijas darbinieku 1999.g. ziņojumu, laika periodā no 1960. līdz 1990. gadiem masu ražošanā dominēja tādas TCO, kā: ITO, alvas oksīds, indija oksīds un cinka oksīds bez piemaisījumiem. Līdz 90. gadu vidum nav notikuši mēģinājumu izmantot masu ražošanā citus TCO veidus [20]. Ir jāatzīmē arī tas, ka Latvijā gan zinātniskajā (CFI), gan komercdarbībā (SIA “Sidrabe”) visvairāk izmantotājs TCO arī ir bijis ITO.

Ar eksponenciālo TCO izmantošanas jomu skaitu pieaugumu, mazie indija krājumi uz Zemes novada pie ITO pašizmaksas pieaugumu. ITO „monopole” zinātniskajos pētījumos, kas ir veltīti TCO, kā arī masu ražošanā izveidoja vajadzību pēc lētākās alternatīvas meklēšanas, kas arī nebūtu vajākā pēc elektriskām un optiskām īpašībām. Kandidātu uz ITO alternatīvas lomu vidū optimālākie varianti pēc cenas un īpašībām izskatās ar galliju un alumīniju leģēti cinka oksīdi — ZnO:Al и ZnO:Ga (Sk. 3. sadaļu). Galveinais šā brīža uzdevums ir ZnO:Al (AZO) un ZnO:Ga (GZO) ar elektrisko vadītspēju un gaismas caurlaidību stabīlo iegūšanas tehnoloģiju attīstīšana.

Otrā problēma, ar kuru ir saskaršies zinātnieki un TCO ražotāji ir AZO un GZO iegūšanas tehnoloģijas izveidošana, kas būtu gan stabīla, gan salīdzinoši lēta. Dotajā brīdī pastāv diezgan liela TCO plāno kārtiņu iegūšanas veidu daudzveidība: tvaiku ķīmiskā uzputināšanas metode (CVD) [20], „sol-gel” metode [21], lāzera ablācijas metode [22], uzputināšana ar radio-frekvences magnetronu [23], uzputināšana ar līdzstrāvas magnetronu [23], uzputināšana ar impulsa magnetronu (HIPIMS) [24], utt.

Katram no šiem veidiem ir savas priekšrocības un nepilnības. Lāzera ablācijas metode dod iespēju iegūt kārtiņas ar ļoti glūdu virsmu istabas temperatūras apstākļos. Bet lāzera ablācijas galvenās nepilnības ir, pirmkārt, TCO īpašību vāja kontrole, un otrkārt, ražošanas mazs mērogs. [25] „Sol-gel” metode ļauj ražot gan nelielas TCO kvantitātes, gan var būt izmantota liela mēroga ražošanā. „Sol-gel” metodes pašizmaksas ir diezgan nelielas, kaut gan, iegūtām plānajām kārtiņām ir nepietiekami labas elektriskās un optiskās īpašības [21].

Vislabāk masu ražošanai atbilst magnetronu uzputināšanas metodes. Kārtiņām, kas ir iegūtas ar magnetronu uzputināšanu, piemīt labas optiskās un elektriskās īpašības. Uzputināšanas procesu var kontrolēt pat pie lieliem ražošanas apjomiem, un šādas ražošanas pašizmaksas ir diezgan zemas. Tomēr, arī šeit ir dažas nianšes. ZnO:Al un ZnO:Ga ražošanā patlaban visbiežāk tiek izmantoti keramiski mērķi un RF-magnetronu izputināšana. Tomēr

masveida ražošanai lētāk un efektīvāk būtu izmantot DC-magnetronu izputināšanu un metāla mērķus; jāatzīmē gan, šī metode ir jutīgāka pret dažādiem ārējiem apstākļiem un mazāk izpētīta.

Tādā veidā, iespējama izeja no izveidojusies situācijas ir AZO un GZO ar magnetronas uzputināšanas iegūšanas tehnoloģijas attīstīšana. Latvijas uzņēmums SIA „Sidrabe” jau noteiktu laiku strādā pie GZO uzputināšanas tehnoloģijas ar RF-magnetronu uzputināšanas metodi, kuru varēs pielietot lielas ražošanas mērogā.

Tādējādi, šā darba galvenais mērķis ir AZO plāno kārtiņu ar pietiekamām optiskām un elektriskām īpašībām uzputināšanas tehnoloģijas izstrādāšana, izmantojot līdzstrāvas magnetronu uzputināšanas metodi, ar turpmāko iespēju pārnest šo tehnoloģiju izmantošanai masu ražošanā.

AZO plānām kārtiņām ir jāpiemīt pretestība nevairāk par $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ un caurlaidība redzamajā diapazonā ne mazāk par 85%. Darba gaitā ir jāatrod spiediena, strāvas, pamatnes temperatūras un atmosfēras sastāva optimālie parametri.

1.3. Pētījuma struktūra

Šajā darbā ZnO:Al plānās kārtiņas tiek apskatītas kā iespējama alternatīva ITO, un tās ir galvenais pētījuma materiāls. Pētījuma pamatmērķis ir izstrādāt AZO ar labām elektriskām un optiskām īpašībām uzputināšanas tehnoloģiju, izmantojot lēto un masu ražošanai piemērotu veidu.

Ņemot vērā dažādu uzputināšanas tehnoloģiju priekšrocības un nepilnības, kā arī un Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta iespējas un līdzekļus, tika izvēlēta līdzstrāvas magnetronu uzputināšanas metode. Šī metode dod iespēju izmantot vislētākās metāliskos mērķus, kā arī tai piemīt (salīdzinājumā ar RF-magnetronu metodi) lielāks uzputināšanas ātrums.

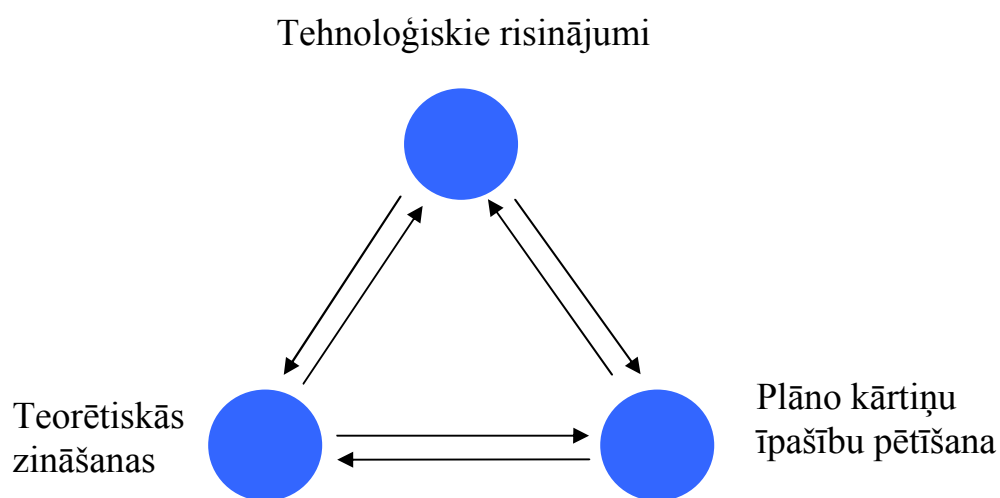
Šo pētījumu veido trīs sadaļas, kas mijiedarbojas savā starpā, un katra no tām tiek aprakstīta atsevišķa pieeja izvērzīta uzdevuma risināšanai (att. 1.4.).

Pirmā pieeja ir teorētiskā, ar mērķi izpētīt fundamentālo literatūru, kā arī mūsdienu sasniegumus šajā jomā. Šajā sadaļā tiks izveidots problēmas kopskats, pētījuma un iegūto datu analīzes gaitas izvēle. Pietiekamas zināšanas par pēdējām tendencēm palīdzēs novērst iespējamās kļūdas darba gaitā.

Teorētiskās zināšanas arī palīdzēs uzlabot darba tehnoloģisko aspektu. Ņemot vērā, ka šim pētījumam ir skaidra praktiskā interese, svarīgo lomu spēle tehniskā pieeja

izvirzītajam uzdevumam. Pētījuma ietvaros tik apskatīta un apgūta uzputināšana ar līdzstrāvas magnetronu metodi. Liela uzmanība tika veltīta netikai magnetronas uzputināšanas pamatprincipiem, bet arī konkrētai iekārtai, kas tika izmantot AZO plāno kārtiņu uzputināšanā. Pētījuma gaitā tika ievesti iekārtas tehniski uzlabojumi, kas palīdzēja sasniegt rezultātu stabilitāti un lielāko kvalitāti.

Trešajā sadaļā ir aprakstīts iegūto AZO plāno kārtiņu optisko, elektrisko un struktūru īpašību pētījums. Šī darba sadaļa ir arī atgiezeniskā saikne teorētiskajai un tehnoloģiskajai pieejām. Papildus, trešā sadaļa ir arī pētījuma rezultatīvuma indikators. Tieši tāpēc ir svarīgi labi apzināt un izprast izmantoto pētīšanas metožu nianšes, un darba ietvaros tika apgūtas virsmas, optisko un elektrisko īpašību pētīšanas metodes.



1.4. att. **Darba struktūras shematiska diagramma**

Pēdējā darba daļā tiek analizēts pats pētījums, un iegutie rezultāti tiek salīdzināti ar analogiskiem citu laboratoriju sasniegumiem, kā arī ir aprakstīti nākotnes darba plāni šajā jomā.

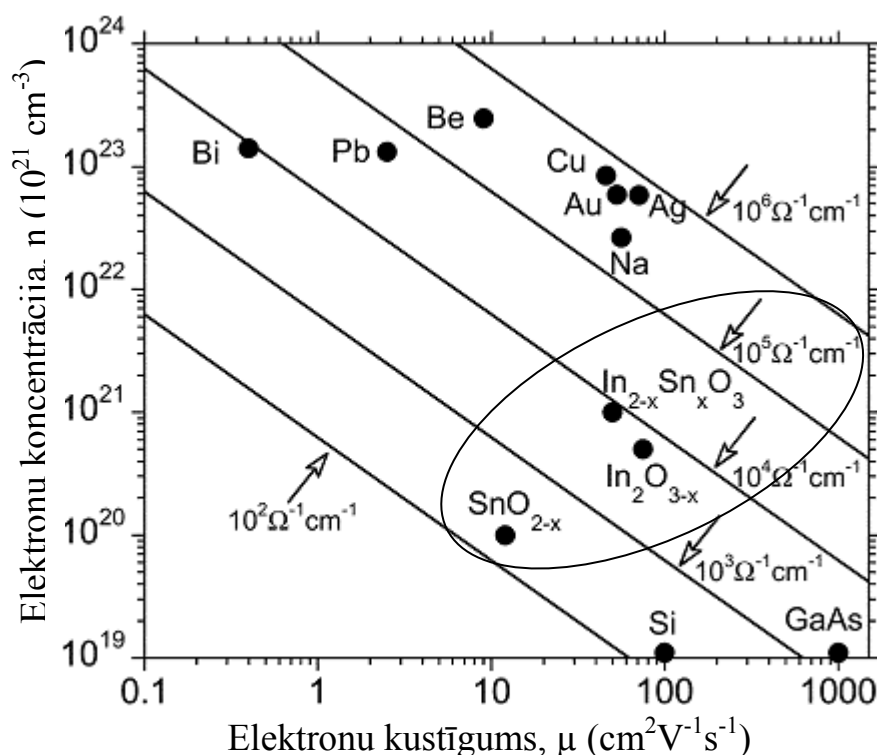
2. Caurspīdīgie vadošie oksīdi

2.1. TCO fizikas pamatprincipi

Parasti, materiāli ar augstu elektrisku vadītspēju ir pilnīgi necaurspīdīgi redzamai gaismai, tai pat laikā caurspīdīgi materiāli paliek labi izolatori vai pusvadītāji brīvu lādiņnesēju mazas koncentrācijas dēļ [26]. TCO īpatnība ir tā, ka tas ir redzamās gaismas diapazonā caurspīdīgs, bet tajā pašā laikā arī elektriski vadošs materiāls.

Elektriska vadītspēja, saskaņā ar Bolcmaņa vienādojumu, ir tieši proporcionāli atkarīga no lādiņnesēju koncentrācijas n un lādiņnesēju kustīguma μ . Uz attēla var redzēt materiālu sadalīšanu uz dažām grupām atkarībā no lādiņnesēju koncentrācijas un kustīguma (att. 2.1.). Var izcelt 4 pamatgrupas:

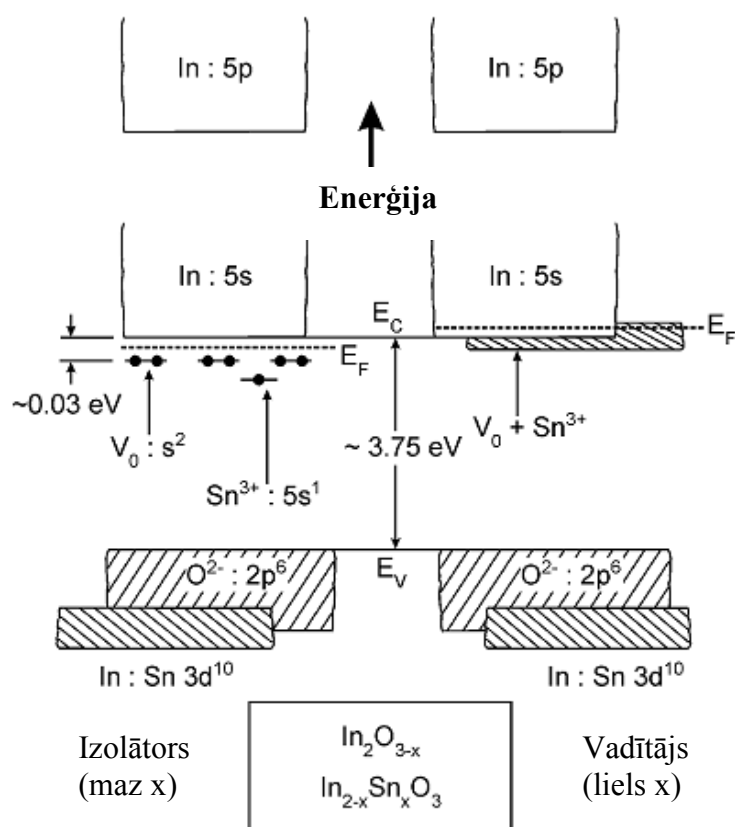
- metāli ar augstu vadītspēju (Cu, Au, Ag, utt)
- pusmetāli (Bi, Pb, Be)
- caurspīdīgie vadošie oksīdi (SnO , $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, utt)
- pusvadītāji (Si, GaAs, utt)



2.1 att. Lādiņnesēju koncentrācijas un kustīguma diagramma[27]

Kā mēs redzam, TCO ir zemāka vadītspēja, nekā metāliem, bet pietiekami augsta salīdzinot ar pusvadītājiem, pie tam TCO saglaba labas optiskas īpašības. Tādās izcilās īpašības pastāv pateicoties enerģiju zonas īpašai struktūrai.

TCO ir platzonas pusvadītāji ar aizliegtās zonas platumu no 2.5 līdz 4.5 eV. Vienlaicīgu elektrisko vadāmību un optisko caurlaidību šajos materiālos nosaka oksīda kristāliskajā vai amorfajā struktūrā esošo metālu katjonu veids, koncentrācija un izvietojums, kā arī struktūras iekšējo vai piejaukumu defektu esamība. Stehiometriskos oksīdos šāda unikāla īpašību vienlaicīga pastāvēšana nav iespējama. Tādēļ nepieciešamās īpašības tiek iegūtas, pagatavojot savienojumus ar nestehiometrisku sastāvu, vai arī leģējot tos ar noteikta veida piejaukumu atomiem. Eksistējošais teorētiskais modelis, kas apraksta enerģiju zonas struktūru ir izveidots uz ITO mērījuma rezultātiem [27].



2.2 att. Teorētiskais ITO enerģiju zonas struktūras modelis [26,27]

Valences zonu pamatā veido O 2p stāvokļi, tai pat laikā vadītspējas zonu formē In 5s un 5p stavokļi. Skābekļa vakances (V_O), kas saistītas ar In^{3+} joniem, kovalentās saites trūkuma ar iztrūkstošo jonu O^{2-} dēļ atrodas 0.03 eV attālumā no vadītspējas zonas. Katra vakance satur divus elektronus. Palielinoties defektu koncentrācijai, šie elektroni veido zonu, kas pārklājas ar vadītspējas zonu. Tā rezultātā Fermi līmenis paceļas virs E_C , kas padara ITO par deģenerētu pusvadītāju. Indija oksīda leģēšana ar elementu ar lielāku valenci, piemēram ar alvu, rada to pašu efektu, kā arī skābekļa vakances. Stehiometriskam In_2O_3 vai ITO ar zemu skābekļa vakanču koncentrāciju, savukārt, E_F atrodas zem vadītspējas zonas [26].

Optiska caurspīdība spektra redzamajā daļā saglabājas pateicoties pietiekami plašai aizliegtai zonai, kā arī donoru nedziļiem enerģijas līmeņiem.

2.2. Alternatīvi TCO

Kā tika minēts augstāk, viens no galvenajiem uzdevumiem pašlaik ir iespējamās lētas ITO alternatīvas atrašana. Šobrīd par pamatmateriālu TCO tiek izmantoti alvas, indija, cinka, kadmija, gallija oksīdi, leģēti ar dažādiem elementiem (Al, Ga, Ge, In, Sn, F, Sb), kā arī šo oksīdu dažādi sakausējumi [28]. Pēdējā laikā tāpat popularitāti iegūst TCO uz TiO_2 un MoO_x bāzes [29, 30]. Raksturīgas TCO īpašības parāda tāpat šo metālu oksīdi bez piemaisījumiem. Donoru lomu šajā gadījumā spēlē metālu atomi starpmezglu pozīcijās un skābekļa vakances. Tomēr, tādiem TCO piemīt vāja stabilitāte, īpaši pie augstām temperatūrām. Leģēšana uzlabo gan TCO optiskus un elektriskus īpašības, gan to ilgtermiņa stabilitāti.

Tabulā 2.1. ir norādīti visbiežāk izmantojami materiāli TCO ražošanā.

2.1 Tabula

TCO pamatmateriāli	
Oksīds	Piemaisījums
SnO_2	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In_2O_3	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn
Ta_2O_5	
GaInO_3	Sn, Ge
CdSb_2O_3	Y
Ti_2O_3	Nb

Lielākā daļa no TCO materiāliem ir n-tipa pusvadītāji, taču arī p-tipa TCO tiek aktīvi pētīti un attīstīti, lai arī pagaidām netiek plaši pielietoti. Pie p-tipa TCO materiāliem pieder ZnO:Mg , ZnO:N , NiO , NiO:Li , CuAlO_2 , Cu_2SrO_2 , CuGaO_2 u.c. savienojumu plānās kārtiņas.

Konkrētas TCO plānās kārtiņas pielietojuma veidu nosaka tās optiskās un elektriskās īpašības. Jāņem vērā arī citus materiāla parametrus: stabilitāti attiecībā pret apkārtējās vides iedarbībām, nolietojšanās ātrumu, savietojamību ar pamatni un citām sistēmas komponentēm, elektronu izejas darbu un, protams, pašizmaksas.

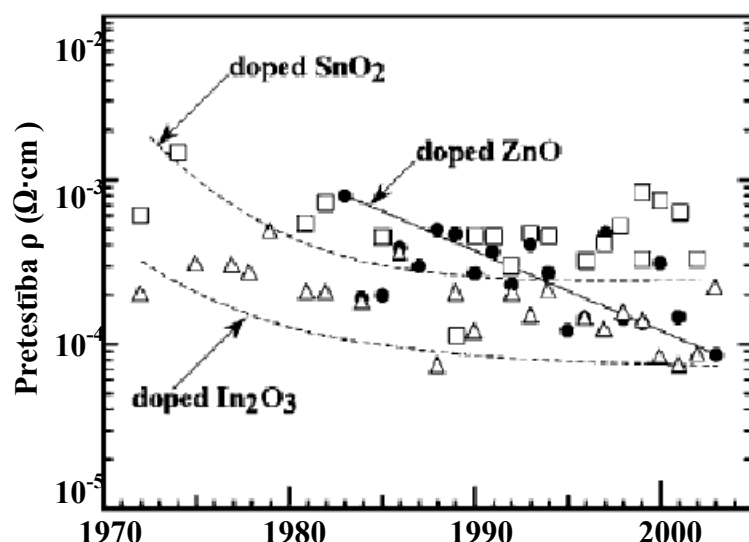
Nozīmīgākas TCO pielietošanas iespējas ir:

- Caurspīdīgi elektrodi šķidro kristālu un plazmas televizoriem
- Caurspīdīgi elektrodi saules baterijām
- Organiskās gaismas diodes (OLED)
- Caurspīdīgo plāno kārtiņu tranzistori (*Transparent thin films transistors*)
- Pusvadītāju lāzeri
- Elektro-optiskās modulēšanas ierīces
- Dažādi speciāli logu stiklu pārklājumi

Katrai no šīm nozarēm pastāv noteiktas prasības izmantojamiem TCO, tādēļ TCO ražošanai izmantojamu materiālu starpā pašlaik satiekas tāda elementu daudzveidība. Piemēram, labākais caurspīdīgums piemīt ZnO:F, bet pati augstākā mobilitāte ir novērojama CdO. Tomēr, CdO ir toksisks, kas padara to par nederīgu no praktiska pielietojuma puses, bet ZnO:F ir diezgan augsta pretestība salīdzinājuma ar parējiem TCO.

Kā it tika minēts agrāk, visplašāk izplatītais TCO materiāls ir ar alvu legēta indija oksīda plānās kārtiņas (ITO). Pateicoties labai caurspīdībai spektra redzamajā daļā (caur paraugu iziet līdz 90% no krītošās gaismas, ja tās viļņa garums ir 550 nm), un zelai īpatnējai pretestībai ($2 \cdot 10^{-4} — 5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), ITO tiek izmantoti saules bateriju, televizoru paneļu u.tml ražošanā [31]. Taču ITO izmantošana saistīta ar virkni nozīmīgu problēmu. Pirmā no tām – uz planētas esošo indija krājumu nepietiekamība. Saskaņā ar ASV Ģeoloģijas dienesta datiem, 2007. gadā uz Zemes bija atlikušas vien 6000 tonnas praktiskiem pielietojumiem derīga indija [32]. Ņemot vērā pašreizējos patēriņa apjomus, šī daudzuma pietiks 13 gadiem. Citas problēmas ir materiāla augsta pašizmaksa un zema stabilitāte.

Īpaši daudzsološi kā ITO alternatīvi šajā momentā izskatās TCO uz SnO₂ un ZnO bāzes. Kā redzams no attēla 2.3, ITO pēdējo desmitgažu laikā rāda labākās elektriskās īpašības. Bet pēdējos gados legētais ZnO kļuva salīdzināms ar to elektriskā vadītspējā. ZnO iespējamu piemaisījumu starpā izceļas Ga un Al — lēti un izplatītie materiāli. Arī legētais ar Al ZnO un legētais ar Ga ZnO rāda labākos rezultātos elektriskā vadītspējā starp TCO uz ZnO bāzes.



2.3. att. Leģēto indija, cinka un alvas oksīdu elektrisko īpašību salīdzinājums [26]

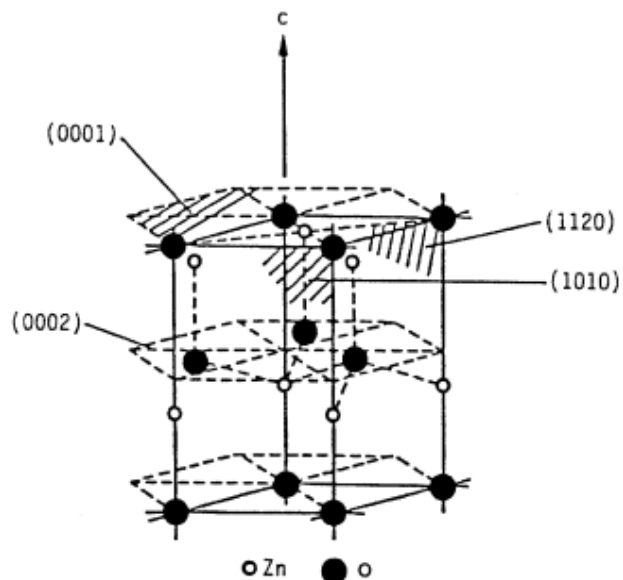
Laboratoriskos apstākļos tika iegutas AZO un GZO plānās kārtiņas ar pretestību $8.5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO:Al) un $1.2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ZnO:Ga) [33, 34]. Tomēr, tādu augstu rezultātu saņemšanai tika izmantota lāzerablācijas metode, kura ir neizmantojama masveida ražošanā.

Salīdzinājumā ar citiem populāriem TCO materiāliem, AZO ir vairākas priekšrocības. Pirmkārt, tā sastāvā ir lēti un dabā plaši izplatīti elementi, kas rezultātā ievērojami samazina arī galaprodukta izmaksas. Otrkārt, AZO ir termiski stabils. Treškārt, AZO atšķirībā no, piemēram, TCO ar sastāvā esošo kadmiju un tā paša ITO, nav toksiski. Līdz ar to no praktiskā pielietojuma viedokļa ZnO:Al ir pievilcīgāki. Īpaši jāizceļ arī iespēja audzēt ZnO:Al uz silīcija pamatnes, kas nākotnē ļaus ražot lētas, efektīvas saules baterijas rūpnieciskos mērogos.

2.3. Ar alumīniju leģētais cinka oksīds

2.3.1. Tīra ZnO raksturojums

Dabiskajam zinka oksīda ZnO kristālam (natural zincite) normālos apstākļos ir termodinamiski stabila sešstūrainā vircīta struktūra (Att.2.4.) ar kristāliskā režģa konstantēm $a_0 = 3.2495 \text{ \AA}$ un $c_0 = 5.2069 \text{ \AA}$. Šāds kristāls ir pjezoelektriķis ar lielu pjezoelektrisko koeficientu un mazu dielektrisku caurlaidību. Šīs ZnO īpašības atklāšana veicināja cinka oksīda izmantošanu elektronikā virsmas akustisko viļņu (SAW) ierīcēs. Šobrīd ZnO kā pusvadītāja pētīšana piedzīvo savdabīgu renesansi pēc intensīva pētījumu perioda 1950-1970 gados. Sākot aptuveni ar 1990. gadu, ZnO pētījumiem veltīto rakstu un publikāciju skaits neticami pieauga [34].



2.4. att. ZnO struktūra [35]

Plāno kārtiņu uzputināšanas laikā ZnO saglabā vurcīta struktūru, bet kristāliskā režģa konstantes nedaudz izmainās, salīdzinot ar dabisko cinkītu: $a_{p.k.} = 3.24 \text{ \AA}$ un $c_{p.k.} = 5.19 \text{ \AA}$ [6]. Lielos spiedienos ZnO kristāliskā struktūra ir akmenšsāls. ZnO fizikālās īpašības ie uzskaitītas 2.2. tabulā. Jāatzīmē, ka dažādu avotu dati atšķiras.

Tabula 2.2.

ZnO fizikālās īpašības [6,34,35]	
Īpašība	Vērtība
Stabilā fāze normālos apstākļos	Vurcīts
Telpiskā grupa	P ₆ mc
Režģa konstantes (Å)	a_0 : 3.2495 c_0 : 5.2069 c_0/a_0 : 1.602
Blīvums (g/cm ³)	5.665
Kušanas temperatūra (°C)	1975
Termiskās izplešanās koeficients (°C ⁻¹)	α_{11} : $4.75 \cdot 10^{-6}$ α_{33} : $2.9 \cdot 10^{-6}$
Gaismas laušanas koeficients ($\lambda = 632.8\text{nm}$):	n_0 : 1.9985 $n_{ }$: 2.0147
Pjezokoefficienta komponentes (10^{-12} C/N)	d_{33} : 11.7 d_{31} : -5.43 d_{15} : -11.3

Tīrs ZnO kristāls ir caurspīdīgs gaismai ar viļņa garumu no 400 nm līdz 2000 nm. Laušanas koeficients ir aptuveni vienāds ar $n \approx 2.0$ kristālam un $n \approx 1.93 - 2.0$ plāno kārtiņu gadījumā. Koeficientu starpību kristālāun plānai kārtiņai nosaka „iepakošanas blīvumu“ (packing density) starpība [36].

Kristāliskais ZnO ir taisnzonu pusvadītājs. Aizliegtās zonas platums svārstās no 3,1 eV līdz 3,3 eV istabas temperatūrā, bet sasniedz vērtību 3,44 eV pie temperatūras $T=4$ K [37]. Uzputinot plānās kārtiņas ar dažādiem paņēmieniem, iegūtās polikristāliskās ZnO kārtiņas aizliegtās zonas platums svārstās robežās no 3,28-3,30 eV [6]. Pateicoties tik lielam aizliegtās zonas platumam, ZnO piemīt virkne priekšrocību, kas ļauj izmantot to elektronikā un optoelektronikā. Pie šīm priekšrocībām pieskaitāmas iespēja izmantot šo materiālu augstās temperatūrās un stipros elektriskos laukos, vāju trokšņu ģenerācija un augsts caursites spriegums. ZnO svarīgākās elektriskās īpašības ir apkopotas 2.3. tabulā.

Tabula 2.3.

ZnO elektriskās īpašības[6,38]	
Īpašība	Vērtība
Aizliegtās zonas platums, $T=300\text{K}$ (eV)	3.1 — 3.3
Spiediena koeficients dE_g/dp (meV/GPa)	23.3
Izejas darbs (eV)	4.35 — 4.45
Donoru līmeņa enerģija, $E_c - E_d$ (eV)	0.03
Elektrona efektīvā masa vadīšanas zonā	$0.28 m_0$
Cauruma efektīvā masa valences zonā	$1.8 m_0$
Elektronu kustīgums pie $T = 300$ K, ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	200
Caurumu kustīgums pie $T = 300$ K, ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	180
Statiskā dielektriskā caurlaidība	ϵ_{11} : 7.8
	ϵ_{33} : 8.85
Optiskā dielektriskā caurlaidība	ϵ_{11} : 3.70
	ϵ_{33} : 3.75

Visas bez leģēšanas veidotās ZnO kārtas ir n-tipa pusvadītāji. To nosaka novirzes no stehiometriskas struktūras dabisku defektu dēļ. Taču joprojām nav zināms, kādi tieši donori ir atbildīgi par n-tipa vadītspēju. Tradicionāli par tiem tiek uzskatītas skābekļa vakances V_O , kā arī starpmezglu cinka atomi (Zn_i)[39,40]. Nesenie pētījumi tomēr ir apliecinājuši, ka V_O nespēj būt radīt seklus donorlīmeņus, bet gan tikai centrus ar enerģijām, kas ir par 0.6 līdz

0.7 eV mazākas nekā vadītspējas zonas zemākās enerģijas [6]. Līdz ar to tika secināts, ka donorlīmeņus 0.025 – 0.03 eV attālumā no vadītspējas zonas rada tieši Zn, lai arī šī defekta veidošanās enerģija ZnO ir liela. Jāatzīmē arī, nesen tika piedāvāts vēl viens n-tipa vadītspējas iespējamais izraisītājs, proti, ūdeņraža atomi [35]. Šo teoriju apstiprina fakts, ka visās zināmās ZnO plāno kārtiņu iegūšanas tehnoloģijās to augšana notiek ūdeņraža klātbūtnē, kas var viegli un lielos daudzumos difundēt ZnO, pateicoties savam lielam kustīgumam. Teorētisko aprēķinu no pirmajiem principiem rezultāti arī apliecina, ka šāda nejauša ūdeņraža atomu iespiešanās paraugā var radīt vadītspējas centrus, kas darbosies kā donoru līmeņi [28].

2.3.2. N-tipa leģēta ZnO raksturojums

Izņemot šo dabisko n-tipa vadītspējas rašanos, ir arī divi veidi, kā to veidot mākslīgi:

- Donoru radīšana ar režģa defektu, piemēram, Zn_I , palīdzību.
- Leģēšana ar piemērotu elementu

Defektu - donoru rašanās ZnO plānās kārtiņās tiek panākta ar skābekļa parciālā spiediena un uzputināšanas ātruma regulāciju, vai arī pēc uzputināšanas veicot apdedzināšanu vakuumā vai ūdeņradi saturošā vidē. Ar šīs metodes palīdzību var panākt kārtiņu pretestību ar kārtu $10^{-2} — 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Tika noskaidrots, ka šādu kārtiņu elektriskie raksturlielumi ir nestabili apkārtējās vides ietekmē, jo, mijiedarbojoties ar skābekli, notiek kārtiņas reoksidēšanās.

ZnO leģēšana notiek, pievienojot attiecīgus piemaisījumus, pateicoties tiem pieaug lādiņnesēju koncentrācija. Tā var būt leģēšana ar katjoniem vai anjoniem. Leģētas kārtiņas ir elektriski un optiski stabilas. Tipiski piemaisījumi, kas tiek izmantoti elektrovadītspējas uzlabošanai, ir IIIB grupas elementi: Al, In, Ga. Tāpat ir iespējama leģēšana ar citiem elementiem: F, Sn, Zr, Ti, H, Mn, K, Cu, Li ar mērķi iegūt jaunas interesantas īpašības, piemēram, ferroelektriskus materiālus, atšķaidītus magnētiskus pusvadītājus (*dilute magnetic semiconductor*). Vairums šo piemaisījumu uzlabo kārtiņas vadītspēju, tomēr daži, piemēram, varš un litijs, manāmi palielina pretestību. Caurspīdīgu plānu kārtiņu ar labu vadāmību iegūšanai optimālie leģējošie elementi ir Al un Ga. Labākie rezultāti, kas bija iegūti, leģējot ZnO ar Al un Ga, ka jau tika minēts agrāk, ir kārtiņa ar vadītspēju $8.54 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ (iegūta ar ZnO:Al uzputināšanu ar impulsa lāzeru), un kārtiņa ar vadītspēju $1.2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (iegūta ar ZnO:Ga ķīmisko nogulsnešanu no tvaika fāzes) [34].

2.3.3. P-tipa leģēta ZnO raksturojums

Kā vairums citu II-VI grupas platzonas pusvadītāju ar vircīta kristālisko struktūru, ZnO uzrāda asimetrisku uzvedību leģējot. Tas ir, iegūt no tā n-tipa pusvadītāju ar leģēšanas paņēmieni nerada grūtības, tai pašā laikā p-tipa vadāmības sasniegšana ir sarežģīta. Šai problēmai ir vairāki iemesli [6]:

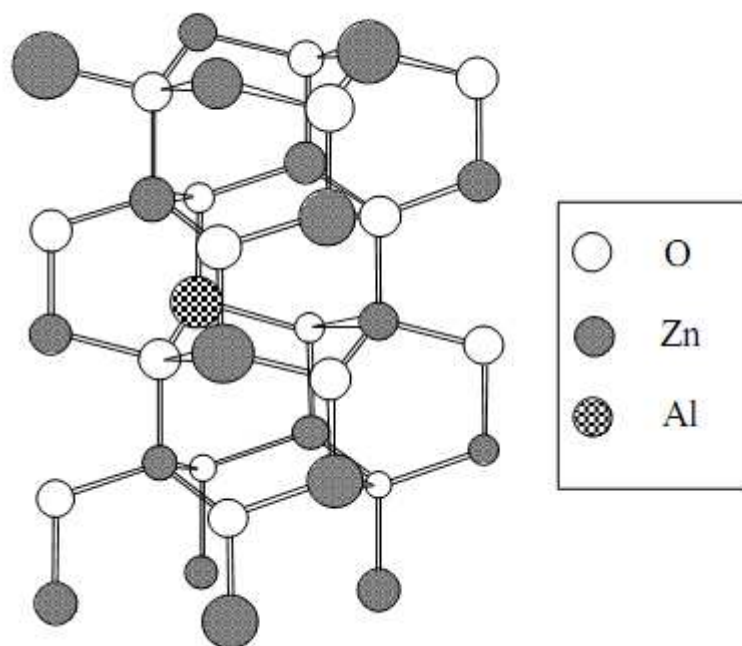
- Piemērotie akceptoru piejaukumi var šķīst paraugā tik slikti, ka to koncentrācijas būs mazākas par minimālo sasniedzamo donoru koncentrāciju
- Piejaukumi, kas darbojas kā akceptoru vienā kristāliskā režģa vietā, var darboties kā donori, esot citā režģa mezglā vai starpmezglu pozīcijās.
- Akceptoru var koncentrēties ap pašvielas defektiem vai cita veida piejaukumu atomiem, veidojot elektriski neitrālus kompleksus.
- Akceptorus var kompensēt lielās koncentrācijās materiālā esošie donori, piemēram, Zn atomi starpmezglu pozīcijās.

P-tipa vadītāja radīšanai ar leģēšanas paņēmieni piemērotākie ir V grupas elementi. To vidū slāpekļi (N) ir atzīti par visvairāk piemērotu ZnO leģēšanai, jo tam ir seklāks akceptora līmenis, salīdzinot ar P vai As [41]. Tāpat slāpeklim ir aptuveni tāds pats jonu lielums kā skābeklim, tāpēc tam ir labi jāiesaistās ZnO režģī. Tomēr slāpekļa zemās šķīdības dēļ leģēšana tikai ar slāpekli var nedot pietiekamu caurumu koncentrāciju, kā rezultātā p-tipa vadāmība nebūs iespējama.

Tādēļ pēdējā laikā arvien biežāk pēta kopīgās leģēšanas (co-doping) iespējamību, kurā vienlaikus tiks izmantoti slāpekļi un dažādi III grupas elementi (Al, Ga, In). Šajā gadījumā šie donoru piejaukumi atvieglo slāpekļa iespiešanos ZnO struktūrā. Papildus virkne pētījumu tika veltīta mēģinājumiem izmantot citus V grupas elementus, piemēram, fosforu vai arsēnu, p-tipa vadītāja iegūšanai. Tomēr mūsdienās joprojām ZnO ar p-tipa vadāmību ražošana ir ierobežota rezultātu zemas atkārtojāmības dēļ un p-tipa ZnO leģēšanas mehānismu vājas izpratnes dēļ.

2.3.4. Apkopojums

ZnO:Al (Att. 2.5.) ir viena no labākām ITO alternatīvām, tā kā tā ražošanā tiek izmantoti netoksiskie, stabili, lēti un dabā plaši izplatīti elementi, kā arī ZnO:Al kārtiņu parametri atrodas vienā līmenī ar ITO.



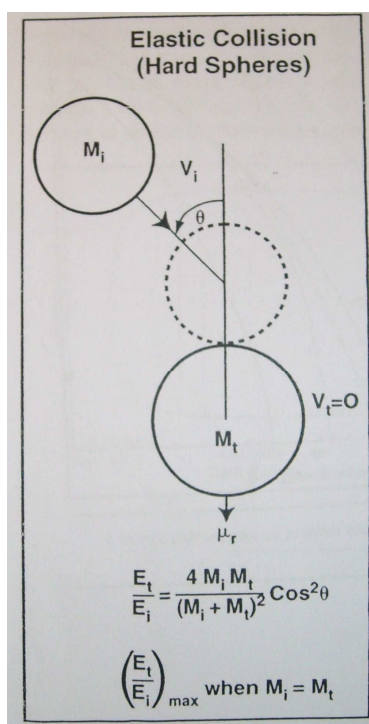
2.5. att. ZnO:Al kristāliskā struktūra

Dotajā brīdī pasaulē lielākā zinātnisko rakstu daļa ir par pētījumiem, kas ir veltīti plāno kārtiņu ZnO:Al, kas tika iegūtas ar maiņstrāvas magnetronu metodi, nevis ar līdzstrāvas metodi, un vairākos darbos ir izmantoti dārgie keramiskie mērķi $\text{Zn:Al}_2\text{O}_3$. Līdzstrāvas magnetronu metodei piemīt lielāks uzputināšanas ātrums, nekā maiņstrāvas magnetronu metodei, kas ir svarīgi masveida ražošanā. Izejmateriālu cena ir tik pat svarīga masveida ražošanā, līdz ar ko lēto metāla mērķu Zn:Al izmantošana ir izdevīgākā.

Šā pētījuma mērķis bija nevis veidot fundamentālo pētījumu, bet praktisko rezultātu ieguve, kurus ir iespējams pielietot masveida ražošanā, līdz ar to darbā tika izmantota tieši līdzstrāvas magnetronu metode ar mētala mērķiem Zn:Al (98:2 %wt).

3. Uzputināšanas metode

Uzputināšanas metode ir plāno kārtiņu iegūšanas metode, kurā nogulsnējamās vielas atomi tiek mehāniski izrauti no mērķa, bombardējot to ar augstas enerģijas daļiņām - atomiem, joniem vai molekulām - un pēc tam tiek nogulsnēti uz pamatnes. Kad atomā uz mērķa virsmas ar masu M_{target} ietriecas daļiņa ar masu M_{incident} un aptuveni tādu pašu izmēru, tad enerģija un impulss, kas tiek mērķa atomam atdoti, ir atkarīgi no abu daļiņu masu attiecības un krītošās daļiņas izkliedes leņķa. Nodotā enerģija ir maksimāla, kad abām daļiņām ir vienāda masa un krītošā daļiņa sadurās pa taisni, kas savieno daļiņu masas centrus (Att. 3.1.).



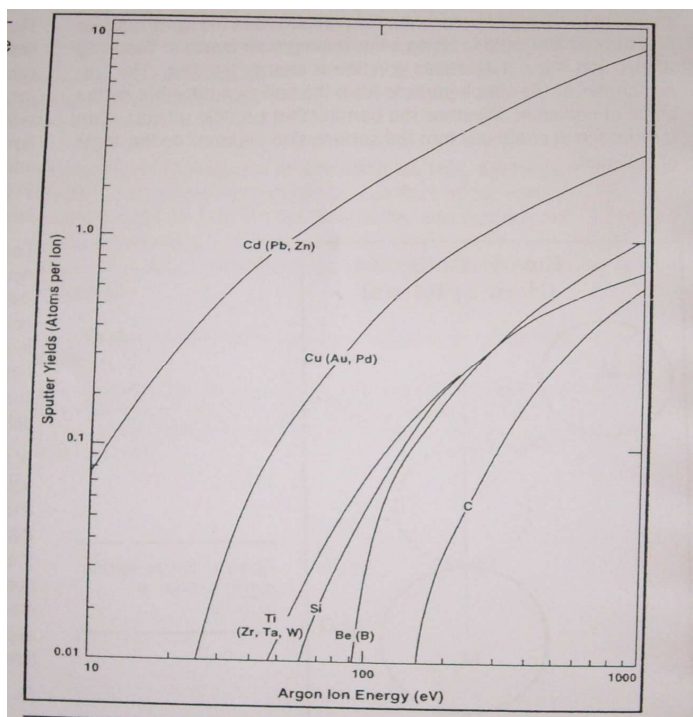
3.1. att. Enerģijas pārnese sadursmē

Ja mērķa atoms sadursmē iegūst pietiekami lielu enerģiju, tas var daļu no tās atdot arī kaimiņatomiem, rodoties t.s. “sadursmju lavīnai”. Šādu daudzkārtēju sadursmju rezultātā var gadīties, ka sistēmai pievadītajam impulsam parādās no mērķa virsmas uz ārpusi vērsta komponente, kā rezultātā - ja pievadītā enerģija ir pietiekama - virsmas atomi var tikt izrauti no mērķa. Jāatzīmē arī, šī metode secīgi novāc mērķa virsmas atomu kārtas. Līdz ar to, ja neņem vērā difūziju, tvaikam, ko veido no mērķa izrautie atomi, ir tāda pati struktūra kā mērķī.

Vispārīgā gadījumā izrautās daļiņas ir elektriski neitrālas, taču, šādi bombardējot sarežģītāka sastāva paraugus, izrauti var tikt arī joni, kuru lādiņš būs atkarīgs no virsmas

atomu relatīvās elektronegativitātes. Lielākā daļa no sadursmē pievadītās enerģijas izdalās virsmas slānī siltuma veidā. Tā kā šie enerģijas zudumi ir atkarīgi no mērķa atomu un krītošo daļiņu masu attiecības, tad, izmērot tos kādai noteiktai daļiņu izkliedes leņķa vērtībai, var noteikt mērķa virsmas atomu masu - šāda pieeja tiek izmantota t.s. jonu izkliedes spektroskopijā.

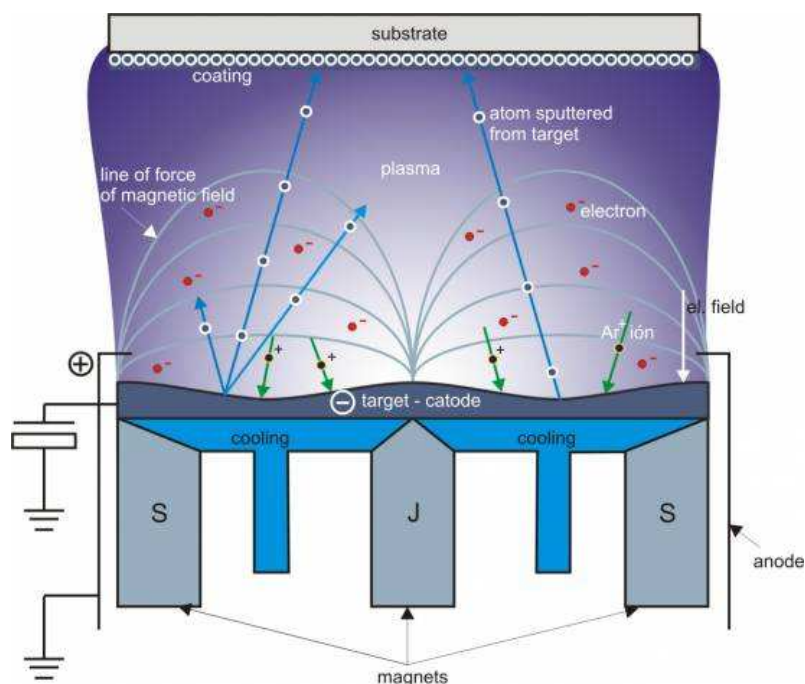
Visi no virsmas izrautie atomi (izņemot tos, uz kuriem iedarbojās ar pārāk mazām enerģijām), pamet šo virsmu, pakļaujoties kosinusoidālam sadalījumam. Šādi no virsmas izrauto atomu vidējās kinētiskās enerģijas ir aptuveni 10 reizes lielākas nekā termiski izrautajiem atomiem iztvaikošanas procesā, pie tam tiem izrauto atomu enerģijas sadalījums ir salīdzinoši vienmērīgs. Piemēram, varam ($M = 64$), kas iztvaiko 1500 C temperatūrā, termiski izrauto atomu vidējā enerģija ir ap 0.2 eV , bet, izraujot atomus, bombardējot vara paraugu ar dzīvsudraba atomiem, to vidējā enerģija būs ap 4 eV - lai šādu enerģiju iegūtu termiski izrautie atomi, iztvaikošanai jānotiek temperatūrā ap $40\ 000\text{ C}$. Metodes efektivitātes raksturošanai var izmantot izrauto atomu skaita attiecību pret krītošo daļiņu skaitu. Šis koeficients ir atkarīgs no daļiņu masu attiecības, bombardējošo daļiņu krišanas leņķa, mērķa virsmas atomu veidotās ķīmiskās saites stipruma. Kā bombardējošās daļiņas visbiežāk tiek izmantoti argona joni ($M = 40$). Lai iegūtu vielas atomu izraušanai nepieciešamo enerģiju, šie joni tiek paātrināti ārējā elektriskā laukā. Attēlā 3.2. ir salīdzināts no dažādu materiālu paraugiem izrauto atomu skaits, krītot vienam argona atomam ar dažādām enerģijām.



3.2 att. Izrauto atomu skaits dažādiem elementiem atkarībā no argona atoma enerģijas

No mērķa izrautie atomi nogulsņējas uz pamatnes, veidojot plāno kārtiņu. Izmantojot šo metodi un argona jonus, svarīgs procesa parametrs ir gāzes spiediens magnetronā, kurā plāno kārtiņu iegūšana notiek. Process ir iespējams, samazinot gāzes spiedienu līdz pat 0.5 mTorr. Spiediena vērtībai esot zem 5 mTorr, no mērķa izrautiem atomiem ir pārāk liela enerģija, un tie, triecoties pret augošo kārtiņu, var ievērojami mainīt tās īpašības, radot paliekošus anizotropus spriegumus. Lielāku spiedienu gadījumā no mērķa izrautie neitrālie atomi zaudē savu enerģiju sadursmēs ar gāzi un vairs nespēj izmainīt kārtiņas īpašības. Jāatzīmē gan, ka šajā lielo spiedienu gadījumā samazinās kārtiņas blīvums. Līdz ar to jāsecina, lai iegūtu atkārtojamu procesu, nepieciešams fiksēt sistēmas ģeometriju un veikt spiediena regulēšanu ar stabilu vadības sistēmu.

Zemu spiedienu gadījumā ir iespējams realizēt argona jonu paātrināšanu, izmantojot salīdzinoši mazus spriegumus (<1000V), tajā pašā laikā iegūstot augstas enerģijas un lielas intensitātes jonu plūsmas mērķa tuvumā, tādējādi nodrošinot augstu procesa efektivitāti. Šim nolūkam nepieciešams nodrošināt līdzstrāvas izlādi gāzē mērķa virsmas tuvumā, kur ir zemas daļiņu sadursmju un jonu rekombināciju varbūtības, ko var izdarīt, palielinot šajā apgabalā elektronu koncentrācijas. Magnetronu uzputināšanas metodē tiek izmantoti spēcīgi magnētiskie lauki (>200 Gauss), ko parasti rada pastāvīgie magnēti, lai arī dažreiz tiek izmantoti elektromagnēti. Magnēti tiek novietoti aptuveni paralēli mērķa (katoda) virsmai.



3.3. att. Līdzstrāvas uzputināšanas iekartas konfigurācija

Kad elektrons tiek izrauts no mērķa virsmas, tas tiek paātrināts ārējā elektriskā laukā, bet Lorenca spēka ietekmē pārvietojas pa spirālveida trajektoriju ap magnētiskā lauka līnijām, tādējādi atgriežoties atpakaļ pie mērķa virsmas, tādējādi notiek elektronu mākoņa koncentrēšana. Šie ārējie lauki spiež elektronus pārvietoties perpendikulāri $E \times B$ plaknei. Ja magnētiskā lauka vērtība ir atbilstoši piemēklēta, elektronu kustība radīs virpuļveida strāvu uz mērķa virsmas.

4. Tehnoloģijas izstrādāšana

Projekta ietvaros tika apgūta plāno kārtiņu uzputināšana ar līdzstrāvas magnetronu metode un ar šīs metodes palīdzību tika iegūti dažādi ZnO ar Al piejaukumiem plāno kārtiņu paraugi. Sākotnēji uzputināšanā tika izmantoti divi dažādi mērķi – tīrais cinks un tīrais alumīnijs, kas atsevišķi tika izvietoti uz magnetrona. Bet šāda konfigurācija nedeva pozitīvus rezultātus, līdz ar ko tika nopirkts īpašais metāliskais mērķis Zn:Al (98:2 %wt , 145x90x3mm), kas tika pielietots turpmākajā darbā. Vajag atzīmēt, ka mērķa tipa izvēle arī ir tehnoloģijas izstrādāšanas daļa. Metāliski mērķi ZnAl ir lētāki par keramiskiem ZnO+Al₂O₃, kurus izmanto ražošanā ar RF-magnetronu uzputināšanas metodi. Kā pamatnes tika pielietoti stikls, kā arī kremnija plāksnes. Pamatne tika izvietota nekustīgi ≈ 80 mm attālumā no mērķa. Pētījuma procesā tika izmēģināti dažādi režīmi (Tab. 4.1.)

Tabula 4.1.

Uzputināšanas procesa parametri	
Parametri	Vērtības
Darba spiediens, p	$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ — } 3,0 \cdot 10^{-2}$ Torr
Strāvas stiprums, I	0,2 — 0,6 A
Pamatnes temperatūra, T	RT — 380 °C
Atmosfēras sastāvs	$\approx 80 \text{ — } 90\%$ Ar, $\approx 10\text{-}20\%$ O ₂

Bez tā, projekta ietvaros tika iegūtas prasmes darbā ar līdzstrāvas magnetronu vakuuma iekārtu (Att. 4.1.), termiskās uztvaicēšanas iekārtu, profilometru, spektrometru, rengen-luminiscences aparātu. Viens no svarīgākajiem sasniegumiem sadarbībā ar SIA „Sidrabe” ir vakuuma iekārtas konfigurācijas uzlabošana (sk. sadaļā „Plāno kārtiņu profils”).



4.1 att. Magnetronu uztvaicēšanas iekārta Gracija

Kopumā visa darba laikā tika uzputinātas vairāk nekā 80 paraugi uz stikla un silīcija, tajā skaitā īpaši paraugi ar omiskajiem kontaktiem (Al, Cu) Hola efekta izmērīšanai. Omiskie kontakti tika uzputināti, izmantojot termiskās iztvaicēšanas metodi. Darba procesā tika izpētīti dažādi iegūto kārtiņu parametri: biezums, virsmas profils, absorbcijas spektrs, vadītspēja, lādiņnesēja koncentrācija un kustīgums, kārtiņu struktūra un sastāvs.

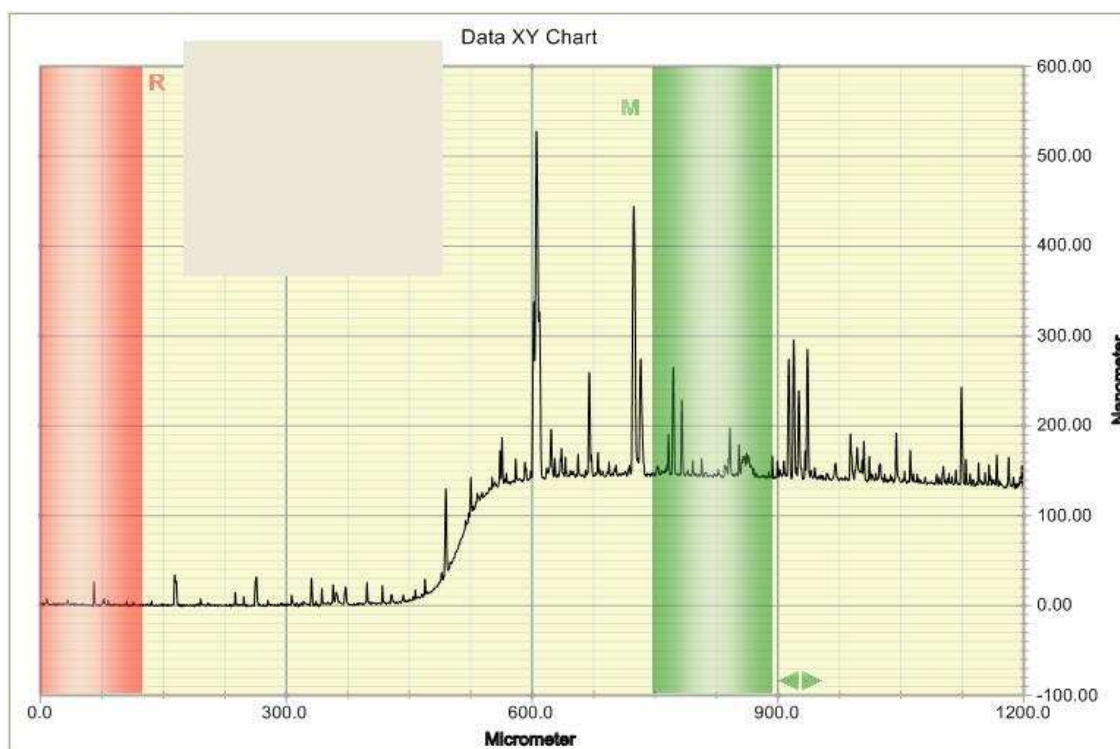
4.1. Plāno kārtiņu profils

Saules bateriju un skārienekrānu izgatavošanas tehnoloģijā ir ļoti svarīga izmantojamās plānās kārtiņas virsmas kvalitāte. Tādēļ iegūto plāno kārtiņu virsmas kvalitāte tika kontrolēta tehnoloģijas izstrādāšanas gaitā. Pētot plāno kārtiņu virsmas īpašību un to biezuma noteikšanai tika izmantots profilometrs VeeCo Dektak 150 (Att.4.2.).



4.2. att. Profilometrs VeeCo Dektak 150

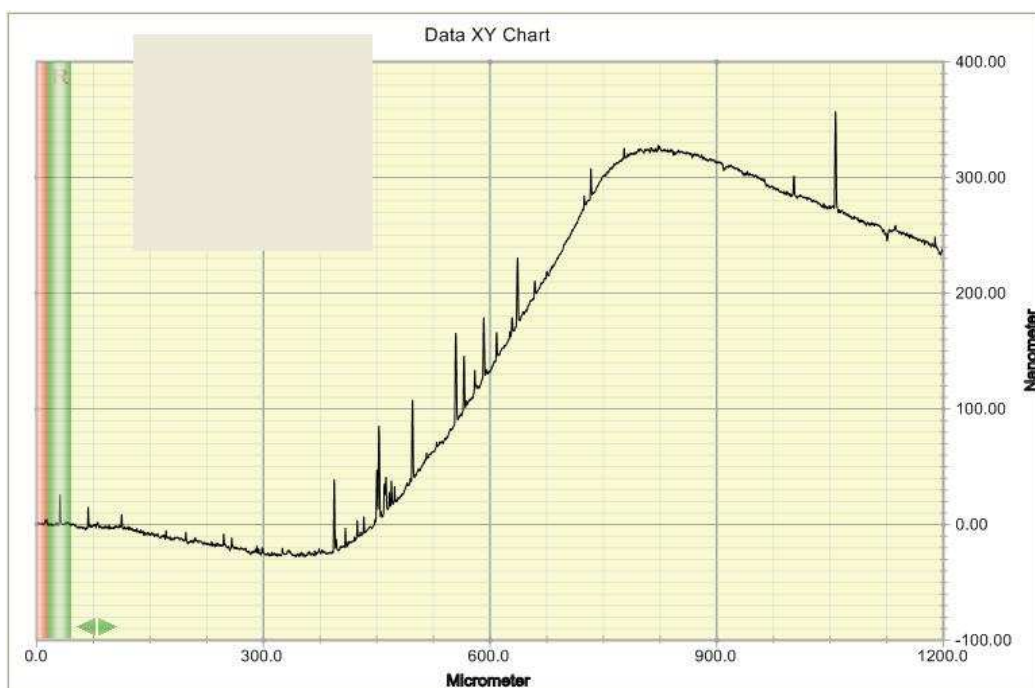
Viena no būtiskajām problēmām, kas tika novērota pētījumu sākuma posmā, bija šauru, bet augstu “izaugumu” parādīšanās, uzputinot ZnO:Al plānās kārtiņas. Kā redzams 4.3. attēlā, neskatoties uz to, ka kārtiņas biezums ir nemainīgs, uz tās virsmas ir dažādi izciļņi un “adatas”.



4.3. att. ZnO:Al plānās kārtiņas № 632 profils

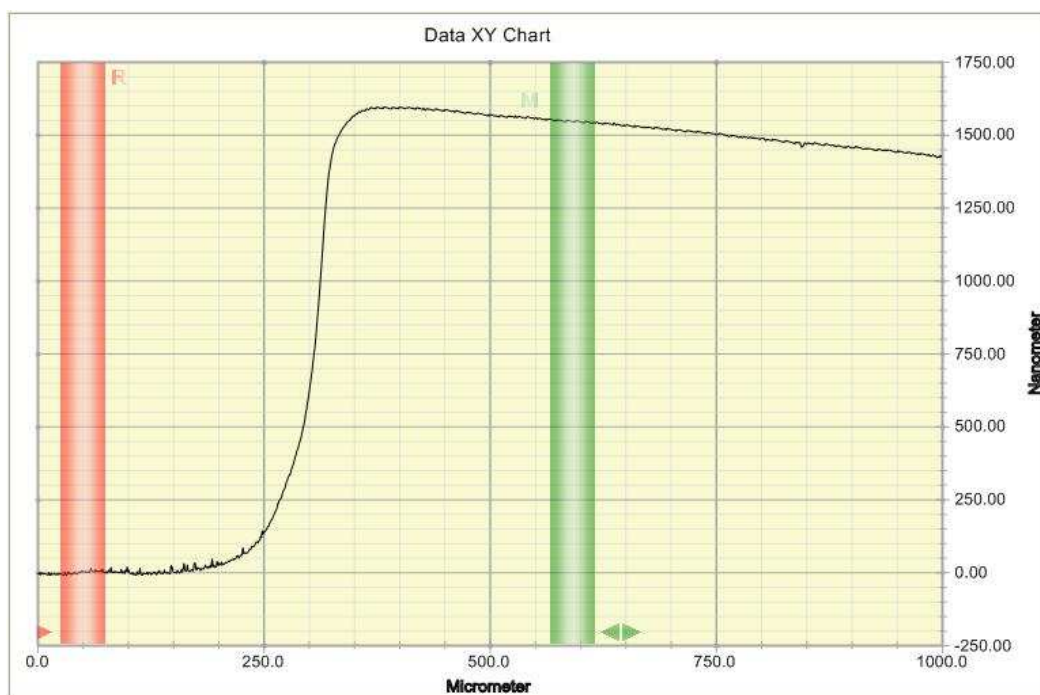
Tāda uzputinātās kārtiņas struktūra liecina par nestabilu vai nevienmērīgu augšanas procesu. Pēc veiktās, sadarbībā ar SIA “Sidrabe” speciālistiem, magnetronu pārbaudes tika noskaidrots, ka tos var parkalibrēt un pastiprināt, jo tie rada nepietiekami stipru magnētisko lauku. Šādas magnetronu konfigurācijas rezultātā plazmas degšana bija nestabila un iespējama tikai augstā spiedienā (~ 15 mTorr). Tādējādi vadošu ZnO:Al kārtiņu ar labām optiskām, elektriskām, strukturālām īpašībām iegūšana bija ievērojami apgrūtināta. Pateicoties SIA “Sidrabe” speciālistiem, tika veikta magnetronu kalibrācija, bet pastāvīgie magnēti tika nomainīti pret spēcīgākiem, kas ļāva aizdedzināt plazmu zemākā spiedienā (3 – 4 mTorr). ZnO:Al kārtiņu uzputināšanas stabilitāte arī uzlabojās.

4.4. attēlā ir redzams, uzputināto kārtiņu profils ir uzlabojies pēc magnetronu kalibrācijas - “adatu” daudzums un augstums ir samazinājies. Tomēr arī šajā gadījumā kārtiņu profils ir palicis nelīdzens, kas norāda uz joprojām nepietiekamu plazmas stabilitāti. Tika lemts, ka visticamāk tas izskaidrojams ar to, ka strāvas un gāzu padeve ir nevienmērīga, tā kā netiek izmantota jebkāda stabilizējoša elektronika. Pieputināšanas tehnoloģijas sekmīgai izstrādāšanai bija nepieciešams uzlabot plazmas stabilitāti.



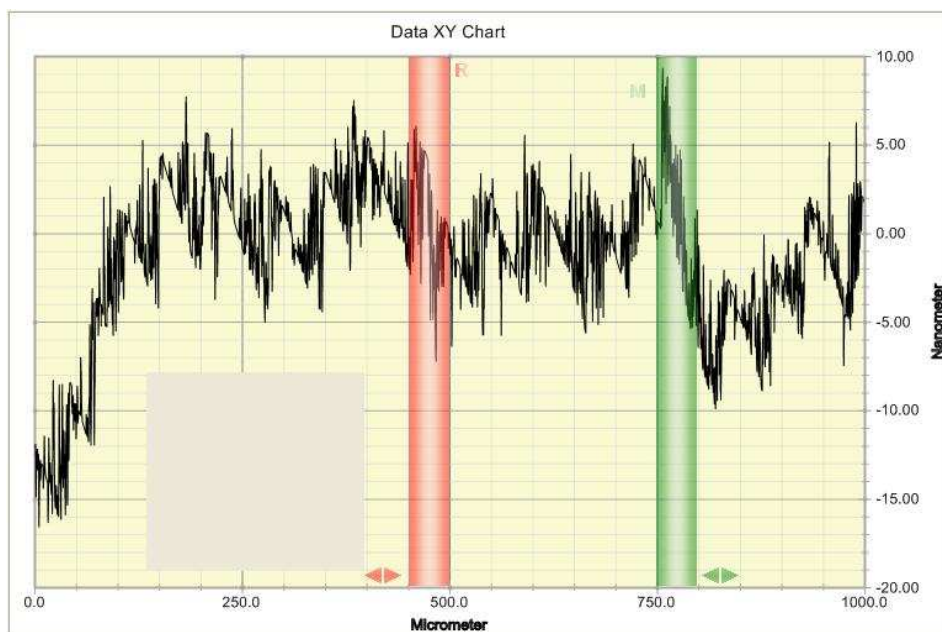
4.4 att. ZnO:Al plānās kārtiņas № 657 profils pēc magnetronu kalibrēšanas

Lai atrisinātu strāvas stabilizācijas problēmu, ar SIA “Sidrabe” atļauju vakuuma iekārtai bija pieslēgts mūsdienīgs barošanas bloks no SIA “Sidrabe” vakuuma iekārtas, kas atrodas CFI. Ērtākai lietošanai, izmantojot CFI pieejamos resursus, tika izveidota pārejas ierīce, kas ļāva ātri pārslēgt strāvas padevi no vienas iekārtas uz otru. Šie pilnveidojumi tika pabeigti 2009. gada vidū un jau ir uzkrāts pietiekams datu apjoms, kas parāda, ka ZnO:Al kārtiņu optiskās, elektriskās un strukturālās īpašības uzlabojās. Tas nozīmē, ka ir izdarīts vēl viens solis pie kvalitatīvas uzputināšanas tehnoloģijas izstrādāšanas.

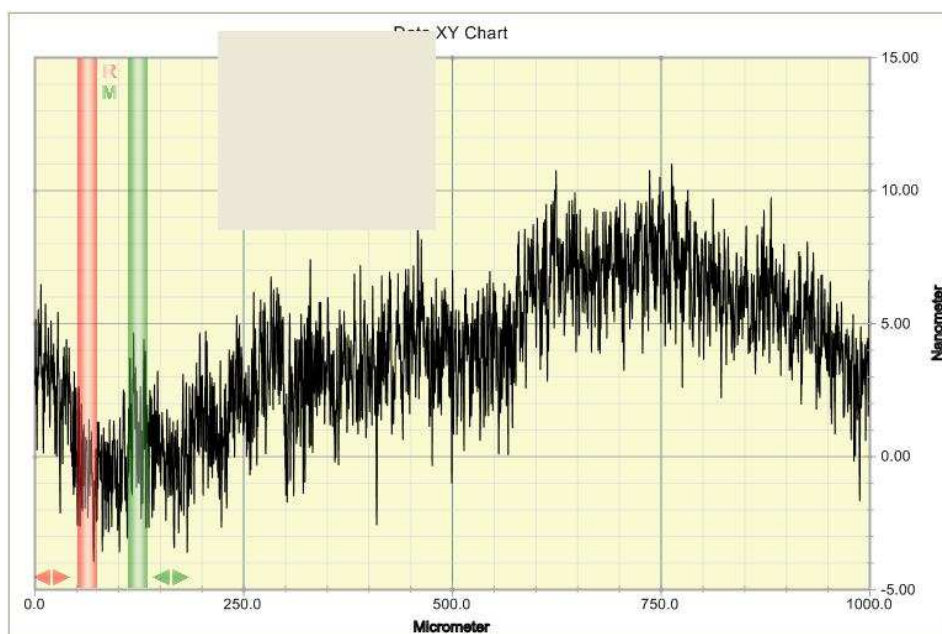


4.5 att. ZnO:Al plānās kārtiņas № 665 profils pēc strāvas stabilizācijas

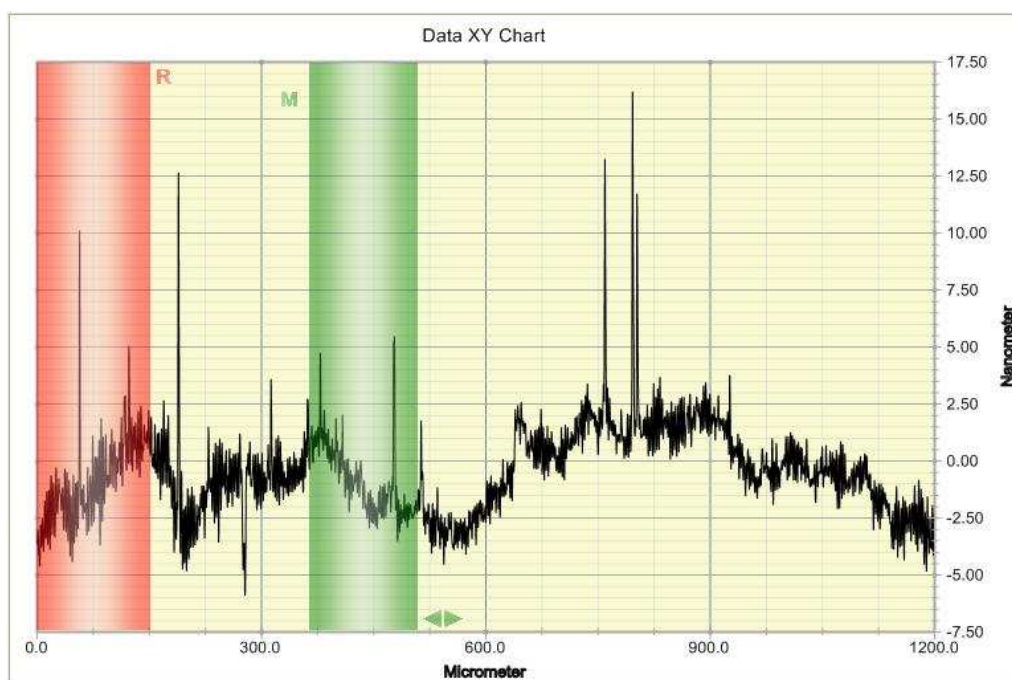
Tomēr, kā parādīts 4.5. attēlā, uzputināto kārtiņu virsmas kvalitāte pēc strāvas stabilizēšanas ir ievērojami palielinājusies - “adatas” ir pilnīgi izzudušas, bet cita veida nelīdzenumu raksturīgie izmēri nepārsniedz 5 – 10 nm, kas ir ITO Sanyo virsmas un ar silīcija pamatnes kvalitāti salīdzināms rezultāts (Att. 4.6 a,b,c.).



4.6(a). att. ZnO:Al plānās kārtiņas № 665 profils



4.6(b). att. ITO Sanyo kārtiņas profils (pa labi)



4.6(c). att. Si pamatnes profils (lējā) lielā mērogā.

Tādējādi, izdevās panākt kvalitāti, kas ir salīdzināma ar pasaules ražotāju rezultātiem tādā svarīgā parametrā priekš TCO pielietojumiem kā plānas kārtiņas virsmas kvalitāte.

Turpmāk, līdztekus ZnO:Al plāno kārtiņu izpētei uz pilnveidotās iekārtas, tiek plānots arī veikt gāzu padeves sistēmas uzlabošanu. Precīzs šīs modifikācijas plāns vēl tiek izstrādāts.

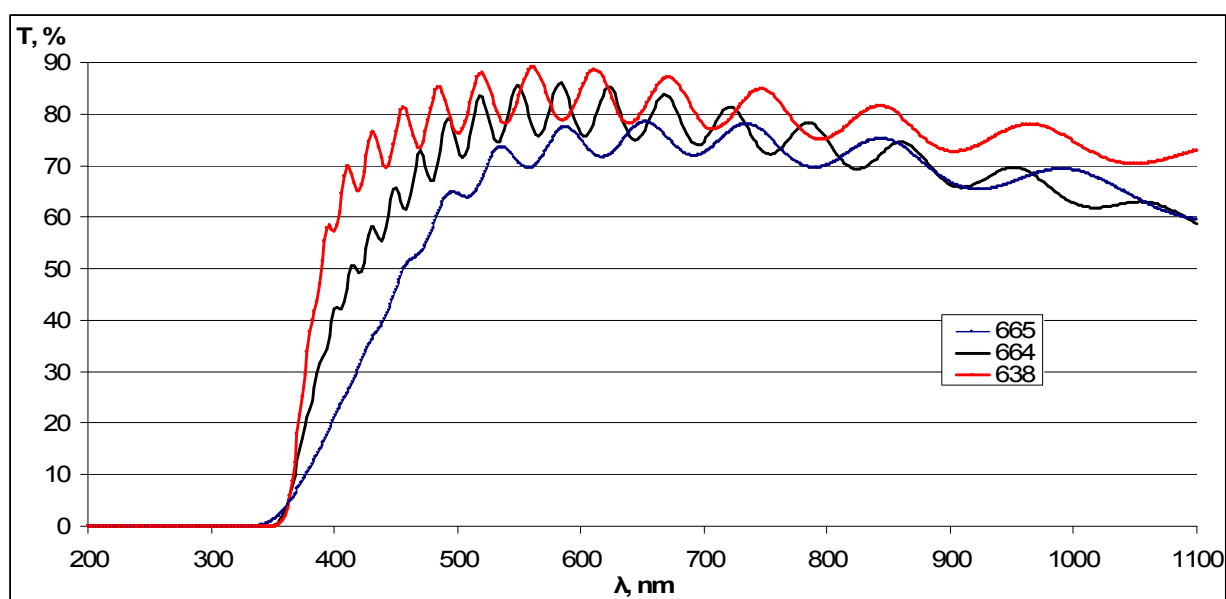
4.2. Optiskie spektri

Nav mazāk svarīgs parametrs TCO pielietojuma sfēru vairākumam ir caurspīdīgums redzamās gaismas diapazonā. Tādēļ liela uzmanība tika veltīta uzputināmo plāno kārtiņu optiskajām īpašībām. Absorbcijas spektru analīzei infrasarkanā diapazonā daži paraugi tika nosūtīti draudzīgajā laboratorijā Zviedrijā, Uppsalā. Cietvielu fizikas institūtā optiskie absorbcijas spektri tika iegūti ar iekārtas „Specord 210” (Att. 4.7.) palīdzību, 200 – 1100 nm diapazonā. Uppsalā tika absorbcijas spektru iegūšanai tika izmantots spektrometrs Perkin Elmer „Lambda 1050”, kurš strada 175 – 2500 nm diapazonā.

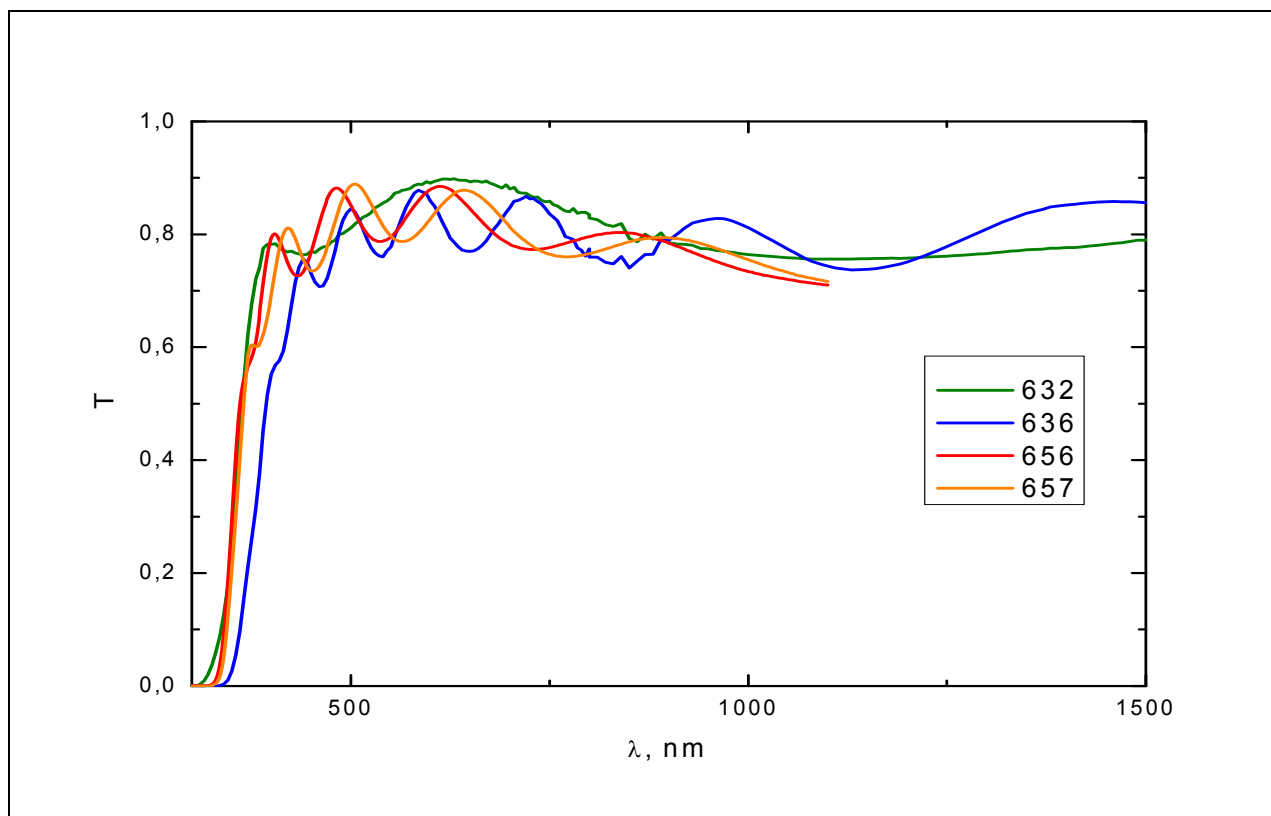


4.7 att. Specord 210

Kārtiņu vairākumam ir diezgan laba spēja laist cauri gaismu redzamajā diapazonā, līdz 80-85%, bet atsevišķos piķos līdz pat 90%, kas atbilst pasaules sasniegumiem plāno kārtiņu Zn:Al, kas ir uzputinātas ar DC magnetronu, izmantojot metālā mērķi [42], jomā. Tomēr, tas ir aptuvēni uz 5% mazāk, nekā kārtiņām, kas ir iegūtas ar RF palīdzību, izmantojot keramisko mērķi [43]. Visām kārtiņām piemīt raksturīgas interferences ainas spektrā redzamas gaismas intervālā.



4.8. att. Spektri, iegūtie ar "Specord" palīdzību



4.9. att. Spektri, iegūtie ar "Lambda 1050" palīdzību Zviedrijā

Kā var redzēt no grafikiem (4.8, 4.9 att.) , kārtiņām, neatkarīgi no uzputināšanas laika, – pirms (paraugi №632, 636) vai pēc magnetronu kalibrēšanas (paraugi №656, 657) un jaunā barošanas bloka pieslēgšanas, – ir līdzīgi optiskie spektri. Īpašu sakarību starp kārtiņu gaismas caurlaidību un uzputināšanas parametriem nav izdevies atrast, atskaitot to, ka skābekļa koncentrācija darba atmosfērā iespaido paraugu caurspīdīgumu. Nepietiekama skābekļa koncentrācija (mazāk par 10%) ved pie metāliskas kārtiņas izveidošanās, un tātad pilna parauga necaurspīdīguma. Skābekļa pārmērs (virs 20 — 25%) ved pie laba izolatora veidošanās ar augstu caurspīdīgumu.



4.10. att. Paraugs №638

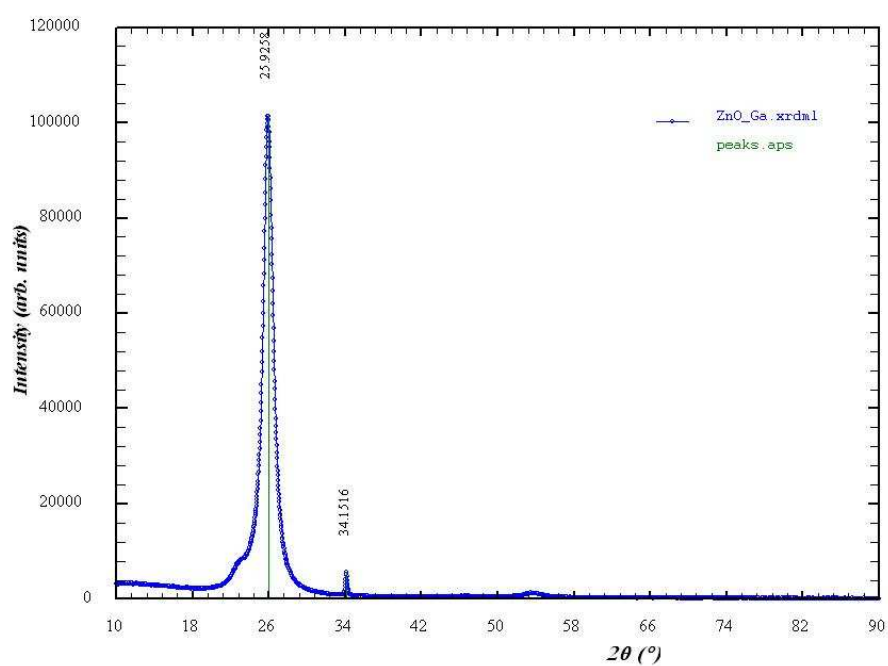
4.3. Elektriskās īpašības

Pirms magnetronu kalibrēšanas vairākums kārtiņu bija caurspīdīgas, bet slikti vadoši, vai vispār nevadoši. Kārtiņu vairākuma īpatnēja pretestība bija vairākkārt lielākā nekā pasaules rezultāti $\rho > 3 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Vienīgais derīgais paraugs bija Nr.638, kuram $\rho_{638} \approx 6.5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$, bet tomēr, neizdevās sasniegt rezultātu atkārtošanos. Jāatzīmē arī, ka līdz magnetronu pilnveidošanai paraugos tika novērota augsta virsmas lādiņnesēju koncentrācija, bet zems to kustīgums. Visticamāk tas ir saistīts ar kārtiņas struktūru. Kā apliecināja rentgenogramma, ZnO kristāli bija izvietoti haotiski, kas radīja lielu defektu koncentrāciju $n_s \approx 5 \cdot 10^{17} - 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, tajā pašā laikā mazināja lādiņnesēju kustīgumu ($\mu \approx 0.1 - 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Iespējams, veiktās kalibrēšanas rezultātā augšanas process kļuva stabilāks un ZnO kristāli sāka augt sakārtoti, kas samazināja lādiņnesēju koncentrāciju līdz $n_s \approx 4.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, bet palielināja to kustīgumu līdz $\mu \approx 9.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

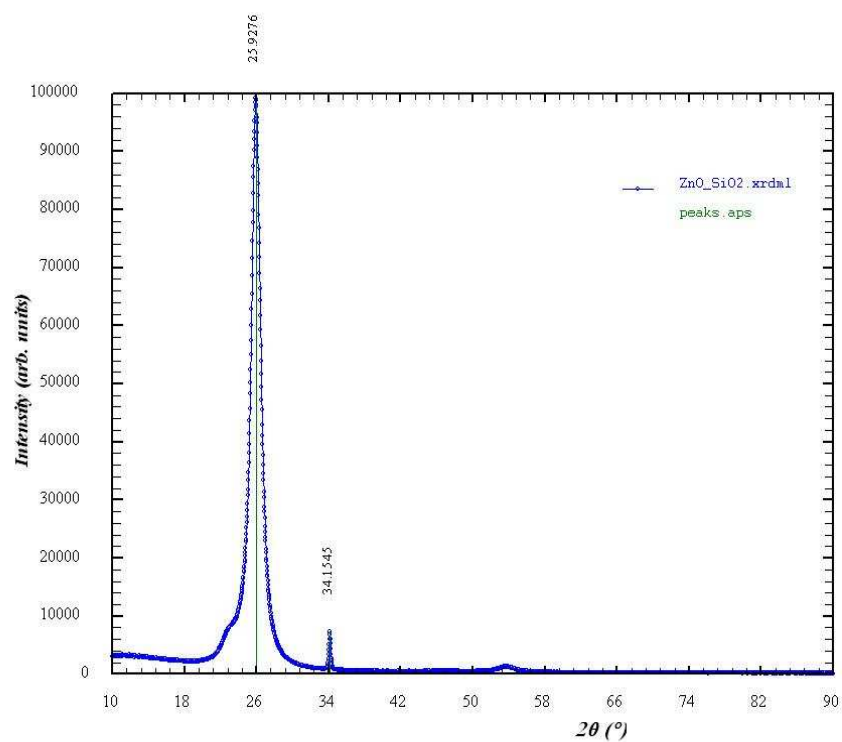
Pēc kalibrēšanas uzputināto kārtiņu elektriskie parametri ir izmainījušies. Kārtiņām, kas tika uzputinātās pēc magnetronu kalibrēšanas, īpatnēju pretestība ir zemāk $\rho < 1 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$. Vairākumā tika iegūti paraugi ar $\rho \approx (2.4 - 5) \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Pats svarīgākais ir tas, ka strauji pieauga lādiņnesēju kustīgums ($\mu \approx 9.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), kas ir nedaudz mazāk, bet salīdzināms ar pasaules rezultātiem [42] un ar kārtiņām ZnO:Ga, kas tika uzputinātas SIA „Sidrabe” ($\mu = 10.8 - 11.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Virsmas lādiņnesēju koncentrācija ir nokritusi līdz $n_s \approx 4.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Šis rādītājs ir nedaudz zemāk par pasaules rezultātiem ($\approx 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), kaut gan ir zināmi darbi, kur virsmas lādiņa koncentrācija ir ar kārtu $n_s \approx (5 - 6) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [44].

4.4. ZnO:Al plāno kārtiņu struktūra

Tika veikta uzputinātās “Sidrabē” un CFI kārtiņu kristāliskas struktūras rentgendifrakcijas analīze. Paraugu $\text{SiO}_2 + \text{ZnO:Ga}$ un ZnO:Ga rentgenogrammās mēs redzam (4.11 a,b. att.), ka paradas tikai viens ZnO:Ga reflekss pie 2θ ap 34.2 grādiem, kuram Millera indeksi ir 0,0,2. Pārējo maksimumu nav. Tas nozīmē, ka pārklājuma kristāli ir stīgi orientēti ar elementāras šūnas c ass perpendikulāri filmas virsmai. Tāda struktūra paaugstina lādiņu kustīgumu.

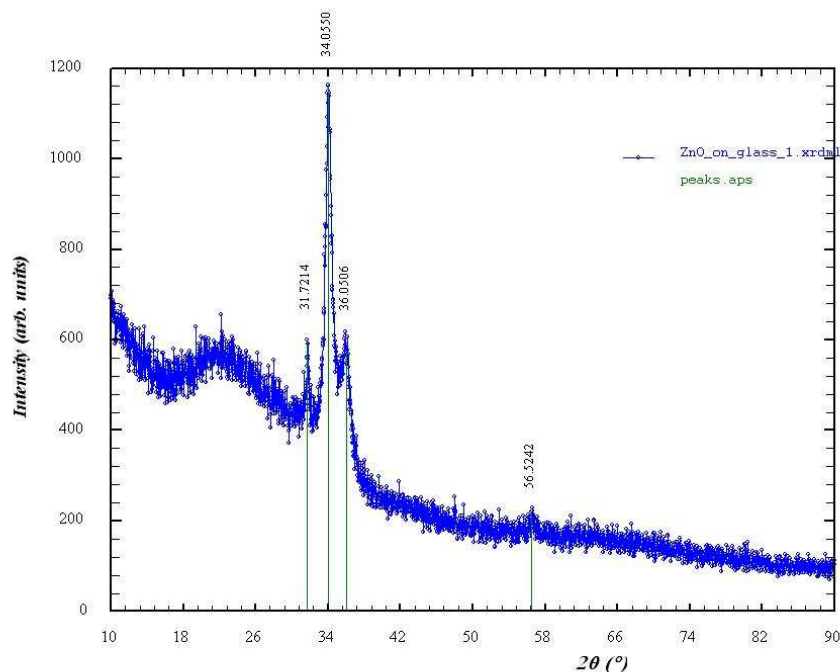


4.11(a). att. SIA „Sidrabe” uzputinātās ZnO:Ga kārtiņu rentgenogramma



4.11(b). att. SIA „Sidrabe” uzputinātās SiO₂+ZnO:Ga kārtiņu rentgenogramma

Kas attiecas uz ZnO:Al paraugu, uz rentgenogrammās mēs redzam (4.12. att.) četrus ZnO refleksus (2θ leņķi 31.7, 34.1, 36.0 un 56.5 grādi). Tas nozīmē, ka šim paraugam kristāli nav tik labi orientēti vienā virzienā, ka ZnO:Ga un SiO₂+ZnO:Ga paraugiem. ZnO:Al paraugs ir tuvāk ideālai rentgenogrammai, kad visi kristāli ir orientēti haotiski.



4.12. att. ZnO:Al kārtiņ rentgenogramma

Tāda nenokārtota struktūra noved pie lādiņnesēju kustīguma pazemināšanas, bet palielina iespējamu defektu daudzumu, jo tie izveidojas uz nano- un mikrokristālu robežām.

5. Kopsavilkums

5.1. Rezultāti

Darba ietvaros tika iegūtas iemaņas darbam ar līdzstrāvas magnetronu vakuuma iekārtu, kā arī tika apgūta plāno kārtiņu uzputināšana ar līdzstrāvas magnetronu metodi. Tāpat tika iegūtas teorētiskas un praktiskas zināšanas šajā nozarē un izpētīta atbilstošā literatūra. Tika iegūtas arī iemaņas darbam ar termiskās uztvaicēšanas iekārtu, profilometru, spektrometru, rentgen-luminiscences aparātu, kas bija nepieciešami AZO plāno kārtiņu uzputināšanas tehnoloģijas izstrādāšanas gaitā.

Sadarbojoties CFI un SIA „Sidrabe” šī darba ietvaros tika uzlabota līdzstrāvas magnetronu vakuuma iekārta – tika nokalibrēti un pastiprināti magnetroni, kā arī tika pieslēgts jauns barošanas bloks. Šie uzlabojumi palīdzēja sasniegt labākos rezultātus. Projekta sākumā radusies problēma - virsmas ievērojama „piesārņotība” - tika novērsta, visiem nākamajiem iegūtajiem paraugiem virsmas kvalitāte ir salīdzināma ar citviet pasaulē iegūto plāno kārtiņu virsmas kvalitāti. Sadarbības gaitā tika iegūta vērtīga pieredze vakuuma tehnoloģiju sfērā.

Plāno kārtiņu elektriskās īpašības ir uzlabojušās pēc magnetronu kalibrēšanas. Iegūto plāno kārtiņu vairācumam ir pretestība ar kārtu $\rho \approx (2.4 — 5) \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. Tas ir salīdzināms ar pasaules AZO plānu kārtiņu uzputināšanas ar līdzstrāvas magnetronu metodi rezultātiem:

Tabula 5.1

Iegūto ar līdzstrāvas magnetronu uzputināšanas metodi AZO plāno kārtiņu elektrisko īpašību salīdzinājums

Iegūtas CFI AZO plānas kārtiņas pretestība	$\rho \approx (2.4 — 5) \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$
Iegūtas starptautiskā uzņēmumā „CERAC” AZO plānas kārtiņas pretestība [45]	$\rho \approx (5 — 7) \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$
Iegūtas Spānijas institūtā CIEMAT AZO plānas kārtiņas pretestība [43]	$\rho \approx (3 — 5) \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$

Darba gaitā tika izstrādāta un izanalizēta AZO plāno kārtiņu ar caurspīdīgumu vairāk, nekā 85% un pretestību zemāk par $5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ uzputināšanas tehnoloģija ar līdzstrāvas magnetronu metodi. Saņemtie rezultāti secinā par magnētiskā lauka struktūras, darba atmosfēras sastāvu, kā arī pamatnes temperatūras svarīgumu plāno kārtiņu uzputināšanas procesa gaitā.

Kā galvenais darba rezultāts tika izstrādāta tehnoloģija, kas ietver sevī uzputināšanas veidu, konfigurāciju, izmantojama mērķa sastāvu un veidu, gāzes atmosfēras sastāvu, uzputināšanas temperatūru, plazmas strāvas spēku. Iegūtas parametru vērtības var apskatīt tabulā.

Tabula 5.2

Izstrādātas tehnoloģijas parametri

Parametrs	Vērtība
Pamatnes attālums no mērķa	80 mm
Mērķa tips un sastāvs	Metaliskais mērķis, ZnAl 98:2% wt
Darba spiediens, p	$3,0 \cdot 10^{-3}$ Torr
Atmosfēras sastāvs	$\approx 85\%$ Ar, $\approx 15\%$ O ₂
Strāvas stiprums, I	0,4 — 0,5 A
Pamatnes temperatūra, T	360 °C — 390 °C
Plānas kārtiņas augšanas ātrums	30 nm/min

Izstrādāta tehnoloģija ļauj ražot AZO ar nepieciešamām elektriskām un optiskām īpašībām. Tāpat tehnoloģija ir pielāgota masveida ražošanai. Pamatojoties uz visa tā var teikt, ka galvenais darba uzdevums tika atrisināts pētījuma gaitā.

5.2 Nākotnē veicamo darbu plāns

Neskatoties uz to, ka izstrādāta tehnoloģija ļauj ražot AZO plānās kārtiņas ar pietiekamām optiskām un elektriskām īpašībām, ir iespējams papildināt to ar uzlabojumu virkni. Pirmkārt, salīdzinājumā ar ķeramiskiem mērķiem ZnO+Al₂O₃, AZO plānām kārtiņām, kas tika iegūtas ar metālisko mērķi ZnAl, virsmas lādiņnesēju koncentrācija ir zemākā. Tas nozīmē, ka pastāv iespējas uzlabot iegūto plāno kārtiņu īpašību, izmainot Al koncentrāciju.

Otrkārt, vēl viena nopietna problēma ir iegūto kārtiņu nanostruktūra. Ir svarīgi saprast, vai tiešām alumīnijs šeit ir piemaisījuma lomā, vienveidīgi izvietojoties visā kārtiņas virsmā, vai arī tas izvietojas nevienveidīgi, veidojot ZnAl₂O₄ grupas. Lai to noskaidrotu, ir nepieciešams veikt uzņemtu uz ciklotrona EXAFS spektra analīzi, kas ļau noteikt tuvu kartību.

Papildus, tehnoloģijas pārnēsamam SIA "Sidrabe" ražošanā patreiz traucē pamatnes augsta temperatūra, kas ir nepieciešama, lai iegūt kārtiņas ar labu vadītspēju. Struktūru pētīšana nākotnē palīdzēs atrast tehnoloģisko kārtiņu ar tādu pašu kvalitāti, bet bez pamatnes uzsildīšanas, iegūšanas rīsinājumu.

6. Literatūras saraksts

1. Energy Information Administration, International Energy Annual 2006.
2. *Strategic Significance of America's Oil Shale Resource: Volume I, Assessment of Strategic Issues*, Office of Naval Petroleum and Oil Shale Reserves U.S. Department of Energy, 2004.
3. **W. Zittel, J. Schindler**, Crude Oil: The Supply Outlook , *Report of Energy Watch Group*, 2007, pieejams:
http://www.energywatchgroup.org/fileadmin/global/pdf/EWG_Oilreport_10-2007.pdf
4. *World Production and Peaking Outlook*, Peak Oil Netherlands Foundation, 2006, pieejams: http://peakoil.nl/wp-content/uploads/2006/09/asponl_2005_report.pdf
5. Article about renewable energy in Wikipedia, pieejams:
http://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_energy
6. **Dengyuan Song**, Zinc Oxide TCOs (Transparent Conductive Oxides) Polycrystalline Silicon Thin-Films for Photovoltaic Application, Ph.D. Thesis, Sidney, The University of New South Wales, 2005, 293.
7. **M.A. Green**, Crystalline and thin-film silicon solar cells: State of the art and future potential, *Solar Energy* 74, 2003, 181 — 192 lpp.
8. **J. Johnson**, Power from the sun, *Chem. & Eng. News*. 82 (25), 2004.
9. **D. S. Ginley and C. Bright**, Transparent conducting oxides, *MRS Bulletin* 25, 2000, 15 — 18 lpp.
10. United States Geological Survey: Indium, 2007, 78 — 79 lpp., pieejams:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs07.pdf>
11. **K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya**, Transparent Conductors: A Status Review, *Thin. Solid Films*, 102, 1983, 1 — 46 lpp.
12. **R. G. Gordon**, Criteria for Choosing Transparent Conductors, *MRS Bulletin*, vol. 25, 2000, 52 — 57 lpp.
13. **Tadatsugu Minami**, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.* 20, 2005 S35.
14. Thomson Reuters science journal citation reports, 2008
15. **J. C. C. Fan and J. B. Goodenough**, X-Ray Photoemission Spectroscopy Studies of Sn- doped Indium Oxide Films, *Journal of Applied Physics*, 48(8), 1977, 3524 — 3531 lpp.

16. **J.R. Bellingham, W.A. Phillips and C.J. Adkins**, Electrical and optical properties of amorphous indium oxide, *J. Phys. Condens. Matter* 2, 1990, 6207.
17. **J.R. Bellingham, A.P. Mackenzie, W.A. Phillips**, Precise measurements of oxygen content: oxygen vacancies in transparent conducting indium oxide films, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1991, 2506.
18. **L.R.O. Cruz and O.J. Santos**, Electrical properties of ITO thin films deposited by activated reactive evaporation, *Materials Letters*, Volume 12, Issues 1-2, 1991, 72 — 76 lpp.
19. **A Mukherjee**, The deposition of transparent conductive oxide thin films onto large sheets of glass, acrylic and polycarbonate, *Vacuum*, Volume 39, Issue 6, 1989, 537 — 540 lpp.
20. **T.J. Coutts, J.D. Perkins, and D.S. Ginley**, Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research, 195th Meeting of the Electrochemical Society Seattle, Washington, 1999
21. **Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park**, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films* 426, 2003 , 94 — 99 lpp.
22. **M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio and M. Nawata**, Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (2), 1998
23. **J. Lee, Z. Li, M. Hodgson, J. Metson, A. Asadov, W. Gao**, Structural electrical and transparent properties of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering, *Current Applied Physics* 4, 2004, 398 — 401 lpp.
24. **S. Konstantinidis, A. Hemberg, J. P. Dauchot, and M. Hecq**, Deposition of zinc oxide layers by high-power impulse magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. B* , Volume 25, Issue 3, 2007, L19 — L21 lpp.
25. **A.V.Singhand R.M.Mehra, N.Buthrath, A.Wakahara and A.Yoshida**, Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient, *Journal of applied physics*, Volume 90, Number 11, 2001.
26. **Vikram Bhosle**, Novel Transparent Conductors Based on Molybdenum Oxide and Gallium Doped ZnO, Ph.D. Thesis, Raleigh, Faculty of North Carolina State University, 2007
27. **P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks**, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalton Trans.*, 2004, 2995.
28. **Sam, Ray**, Keynotes of Transparent conducting oxide thin films: physics, current status, and future prospects, Thin Films 2008, Singapore.

29. **Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinodo, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa**, A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂ , *Appl. Phys. Lett.* 86, 2005, 252101.
30. **V. Bhosle, A. Tiwari and J. Narayan**, Epitaxial growth and properties of MoO_x(2<x<2.75) films, *J. Appl. Phys.* 97, 2005, 83539.
31. **I. Hamberg, C.G. Granqvist**, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.* 60, R123, 1986.
32. Article about Indium on Wikipedia, pieejams: <http://en.wikipedia.org/wiki/Indium>
33. **H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda** , Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, Volume 445, Issue 2, 2003, 263 — 267 lpp.
34. **Hadis Morkoc, Umit Ozgur**, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Tehnology*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim, 2009
35. **Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi**, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*, William Andrew Inc., 2004
36. **N. Mehan, V. Gupta, K. Sreenivas, A. Mansingh**, Effect of annealing on refractive indices of radio-frequency magnetron sputtered waveguiding zinc oxide films on glass, *J. Appl. Phys.* 96, 2004, 3043.
37. **H. Hartman, R. Mach, B. Selle**, Wide gap II-VI compounds as electronic materials, *Current Topics of Materials Science* , Vol. 9, 1992
38. **Klaus Ellmer, Andreas Klein, Bernd Rech**, *Transparent conductive zinc oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, SPRINGER VERLAG, Western Europe, 2008, 433 lpp.
39. **D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove**, Residual native shallow donor in ZnO, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1999, 2552.
40. **D.C. Look, C. Coskun, B. Clafin, G.C. Farlow**, Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO, *Physica B* 32, 2003, 340 — 342 lpp.
41. **C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei**, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: the impurity perspective, *Phys. Rev. B* 66, 2002, 73202.
42. **Guojia Fang, Dejie Li, Bao-Lun Yao**, Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum* 68, 2003, 363 — 372 lpp.
43. **M.A. Martinez, J. Herrero, M.T. Gutierrez**, Deposition of thansparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 45, 1997, 75 — 86 lpp.

44. **B.Szyszk**, **S. Jager**, Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by ac reactive magnetron sputtering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 1997, 74 — 80 lpp.
45. AZO: Transparent Conductive Coating, *CERAC Coating Materials News*, 2008

Maģistra darbs: „**Līdzstrāvas magnetronu uzputināšanas procesu izstrāde
ZnO:Al caurspīdīgu elektrovadošu slāņu ar noteiktām īpašībām iegūšanai**”

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____

Ar savu parakstu apliecinu, ka esmu lasījis augstāk minēto maģistra darbu un atzīsu to par **p i e m ē r o t u / n e p i e m ē r o t u** (nevajadzīgo svītrot) aizstāvēšanai Latvijas Universitātes fizikas maģistrantūrā.

Darba vadītajs(-ja): _____

Darbs iesniegts maģistrantūras sekretariātā _____

Ar šo es apliecinu, ka darba elektroniskā versija ir augšupielādēta LU informatīvajā sistēmā.

Studiju metodiķe: _____

Recenzents: Asoc. profesors Uldis Rogulis

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____ prot. Nr. _____, vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____